

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of
Kazuto KUNITA et al.
Application No.: 10/091,439
Filing Date: March 7, 2002
Title: LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR

Group Art Unit: 1752
Examiner: Cynthia Hamilton
Confirmation No.: 9479

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s).: 2001-063824

Filed: March 7, 2001

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

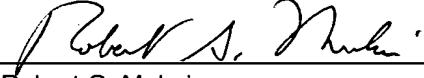
Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Date: March 8, 2004

By



Robert G. Mukai
Registration No. 28,531

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 3月 7日

出願番号
Application Number:

特願2001-063824

[ST.10/C]:

[JP2001-063824]

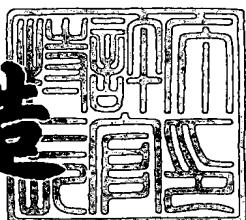
出願人
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2002年 3月 29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3022434

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P-36986
 【提出日】 平成13年 3月 7日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 G03F 7/004 514
 B41C 1/055 501

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 國田 一人

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 谷中 宏充

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

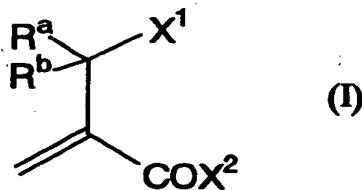
【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用原版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性支持体上に、下記一般式(I)の構造を有するラジカル重合性化合物を含有する微粒子及び下記一般式(I)の構造を有するラジカル重合性化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分、ラジカル開始剤及び赤外線吸収色素を含有する画像形成層を有する平版印刷版用原版。

【化1】



(一般式(I)中、 X^1 、 X^2 は各々独立して、ヘテロ原子又はハロゲン原子を表す。 R^a 、 R^b は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は有機残基を表す。また、 X^1 と X^2 、 R^a と R^b 、又は X^1 と R^a あるいは R^b とが互いに結合して環状構造を形成してもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷版用原版に関する。より詳しくは、デジタル信号に基づいた走査露光による製版が可能であり、高感度且つ高耐刷性で汚れのない印刷物を与えることが可能であり、現像することなしにそのまま印刷機に装着し印刷することが可能な平版印刷版用原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年進展が目覚ましいコンピュータ・ツウ・プレートシステム用刷版については、多数の研究がなされている。その中で、一層の工程合理化と廃液処理問題の

解決を目指すものとして、露光後、現像処理することなしにそのまま印刷機に装着して印刷できる平版印刷版用原版が研究され、種々の方法が提案されている。

【0003】

処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの印刷用原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、印刷用原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、印刷用原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で処理が完了する方式である。

このような機上現像に適した平版印刷版用原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶な感光層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性を有することが必要とされる。

【0004】

例えば、日本特許2938397号公報には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷版用原版が開示されている。この公報には、該平版印刷版用原版において、赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体の微粒子を熱により合体させて画像形成した後、印刷機シリンダー上に版を取り付け、湿し水および／またはインキにより機上現像できることが記載されている。

また、特開平9-127683号公報およびWO99-10186号公報にも熱可塑性微粒子を熱による合体後、機上現像により印刷版を作製することが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような熱による微粒子の融合などで画像を作る方法は、感度が低く、又、高耐刷性が得にくい問題があった。

従って、本発明の目的は、この問題を解決することであり、すなわち、良好な機上現像性を有し、しかも高感度で耐刷性の良好な平版印刷版用原版を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

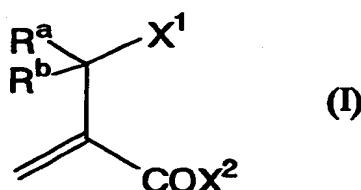
本発明者等は、上記の目的を達成すべく、銳意検討した結果、以下の構成を採用することにより、前記従来技術の欠点を克服することを見出した。

即ち、本発明は以下の通りである。

【0007】

(1) 親水性支持体上に、下記一般式(I)の構造を有するラジカル重合性化合物を含有する微粒子及び下記一般式(I)の構造を有するラジカル重合性化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分、ラジカル開始剤及び赤外線吸収色素を含有する画像形成層を有する平版印刷版用原版。

【化2】



【0008】

(一般式(I)中、X¹、X²は各々独立して、ヘテロ原子又はハロゲン原子を表す。R^a、R^bは各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は有機残基を表す。また、X¹とX²、R^aとR^b、又はX¹とR^aあるいはR^bとが互いに結合して環状構造を形成してもよい。)

【0009】

本発明の平版印刷版用原版は、デジタル信号に基づいた走査露光により画像を形成できる。露光により熱が加わると、その親水性画像形成層に含まれる、上記一般式(I)で表される構造を有するラジカル重合性化合物を含有する微粒子または上記一般式(I)で表される構造を有するラジカル重合性化合物を内包するマイクロカプセルと、ラジカル開始剤並びに赤外線吸収色素(赤外線吸収剤ともいう)とが反応を起こすことにより、良好な機上現像性を示しながら、高感度で加熱された画像部の皮膜強度が向上し、耐刷性に優れたものになる。

上記一般式(I)で表される構造を有するラジカル重合性化合物は、酸素によ

る重合阻害を受けにくく、露光部は、従来の重合性化合物に対し、高感度な感材となし、かつ硬化度の高い被膜を作ることにより耐刷性の優れた平版印刷版を得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の平版印刷版用原版について詳細に説明する。

先ず、本発明の平版印刷版用原版の特徴部分である画像形成層中の各成分について説明する。

【画像形成層】

<本発明における一般式(I)で表される構造を有する化合物>

本発明における特徴の化合物は、一般式(I)で表される構造を有し、重合性基を少なくとも1つ有する化合物である。

一般式(I)で示される構造は、1価あるいは2価以上の置換基となっていてもよいし、一般式(I)におけるR^a、R^b、X¹、X²が全て末端基を表して、それ自身で1つの化合物となっていてもよい。一般式(I)で示される構造が1価あるいは2価以上の置換基となっている場合には、一般式(I)におけるR^a、R^b、X¹、X²のうち少なくとも1つが、1つ以上の結合手を有する。更に、X¹、X²がn個の連結可能な部位を有する連結基となって、その末端に一般式(I)で示される基をn個連結していても良い(nは2以上の整数)(多量体)。

さらに、X¹、X²のうち少なくとも1つで、重合体鎖に結合していてもよい。即ち、重合体鎖の側鎖に一般式(I)で表される構造が存在する形態を取っていてもよい。ここで、重合体鎖としては後述の線状有機高分子重合体が挙げられる。具体的には、ポリウレタン、ノボラック、ポリビニルアルコール等のようなビニル系高分子、ポリヒドロシスチレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ(メタ)アクリル酸アミド、ポリアセタール等が挙げられる。これら重合体はホモポリマーでも、コポリマー(共重合体)でもよい。

該一般式(I)において、

X¹、X²は、ヘテロ原子又はハロゲン原子を表すが、それらが末端基になってもよいし、また連結基となり、他の置換基(ここで置換基としては、上述の如く、

一般式（I）の構造や重合体鎖も含む）に連結されてもよい。ヘテロ原子としては、好ましくは非金属原子であり、具体的には酸素原子、イオウ原子、窒素原子、リン原子が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等が挙げられる。

X^1 として好ましくは、ハロゲン原子、あるいは X^1 が連結基となり、そこに他の置換基が連結されている基として、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、スルホ基、スルホナト基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基、ニトロ基、ヘテロ環基（但し、ヘテロ原子で連結している）を表す。

X^2 として好ましくは、ハロゲン原子、あるいは X^2 が連結基となり、そこに他の置換基が連結されている基として、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、ヘテロ環基（但し、ヘテロ原子で連結している）を表す。

【0011】

X^1 又は X^2 が連結基となり、そこに他の置換基が連結されている基となる場合において、それらの基から n 個の水素を除いて、 n 個の連結可能な部位を有する連結基となり、その末端に一般式（I）の基を n 個連結していても良い（ n は2以上の整数）。

また X^1 、 X^2 が互いに結合し環状構造を形成していても良い。

【0012】

R^a 、 R^b は各々独立して、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、あるいは有機残基として、置換基を有していても良くかつ不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基、置換オキシ基、置換チオ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、カルボキシラート基を表し、また R^a と R^b は互いに結合し環状構造を形成していても良い。

【0013】

次に、一般式（I）における X^1 、 X^2 、 R^a 、 R^b における上述の各置換基の例を示す。

上記、置換基を有していても良くかつ不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基としては、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基及び置換アルキニル基があげられる。

【0014】

アルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基をあげることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基をあげることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0015】

置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、その置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N、N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N'，N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N'，N'-ジア

リールスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2$ (a l l y 1)) 及びその共役塩基基、アルコキシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oalkyl})_3$)、アリーロキシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oallyl})_3$)、ヒドロキシリル基 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基 (以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基 (以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基があげられる。

【0016】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基があげられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル

基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基などをあげることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等があげられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等があげられる。

【0017】

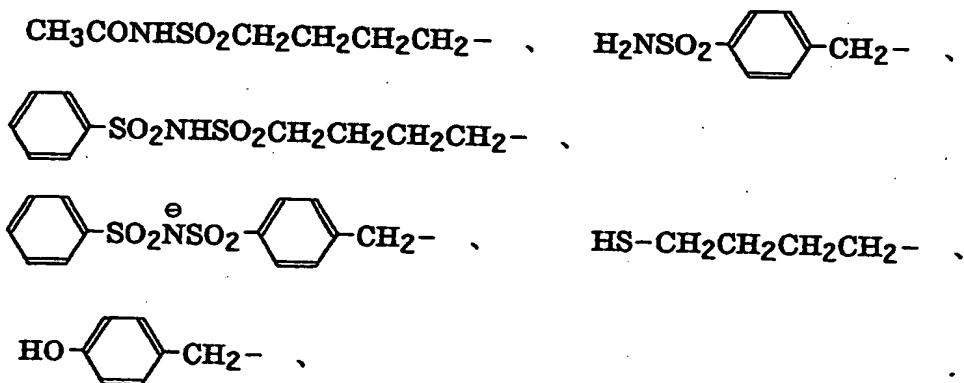
上述のアシル基 (R_4CO-) としては、 R_4 が水素原子及び上記のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基をあげることができる。

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものをあげることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基をあげることができる。好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルブチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルフェニルメチル基、トリクロロメチルカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホプロピ

ル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-（ホスホノフェニル）スルファモイルオクチル基、

【0018】

【化3】



【0019】

ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシブロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等をあげることができる。

【0020】

アリール基としては1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものをあげることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基、をあげることができ、これらの中では、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0021】

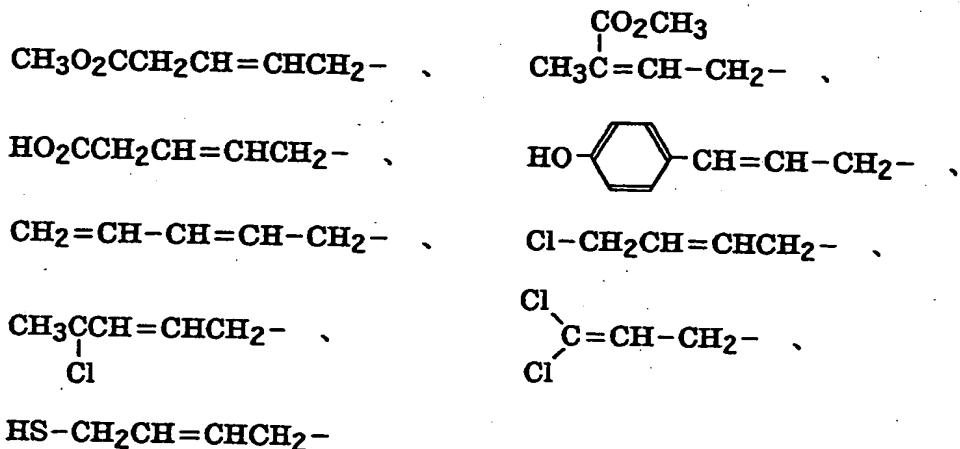
置換アリール基は、置換基がアリール基に結合したものであり、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものをあげることができる。これらの、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-（メトキシフェニル）カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-（スルホフェニル）カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-（ホスホノフェニル）スルファモイルフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホノフェニル基、ジフェニルホスホノフェニル基、メチルホスホノフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホノフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基、等をあげることができる。

【0022】

アルケニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルケニル基は、置換基がアルケニル基の水素原子と置き換わり結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルケニル基は上述のアルケニル基を用いることができる。好ましい置換アルケニル基の例としては

【0023】

【化4】



【0024】

等をあげることができる。

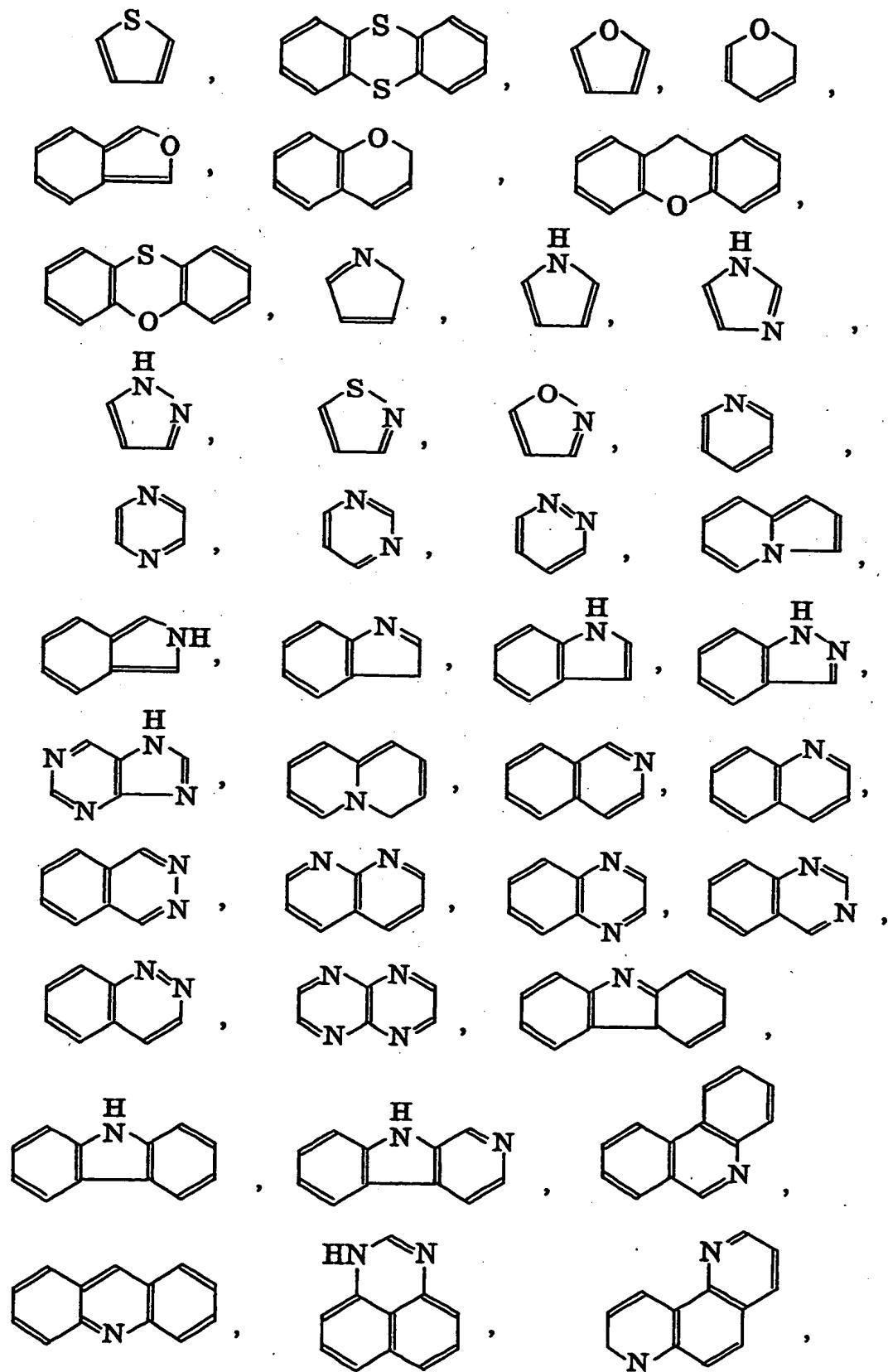
アルキニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルキニル基は、置換基がアルキニル基の水素原子と置き換わり、結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルキニル基は上述のアルキニル基を用いることができる。

【0025】

ヘテロ環基とは、ヘテロ環上の水素を1つ除した一価の基及びこの一価の基からさらに水素を1つ除し、上述の置換アルキル基における置換基が結合してできた一価の基（置換ヘテロ環基）である。好ましいヘテロ環の例としては、

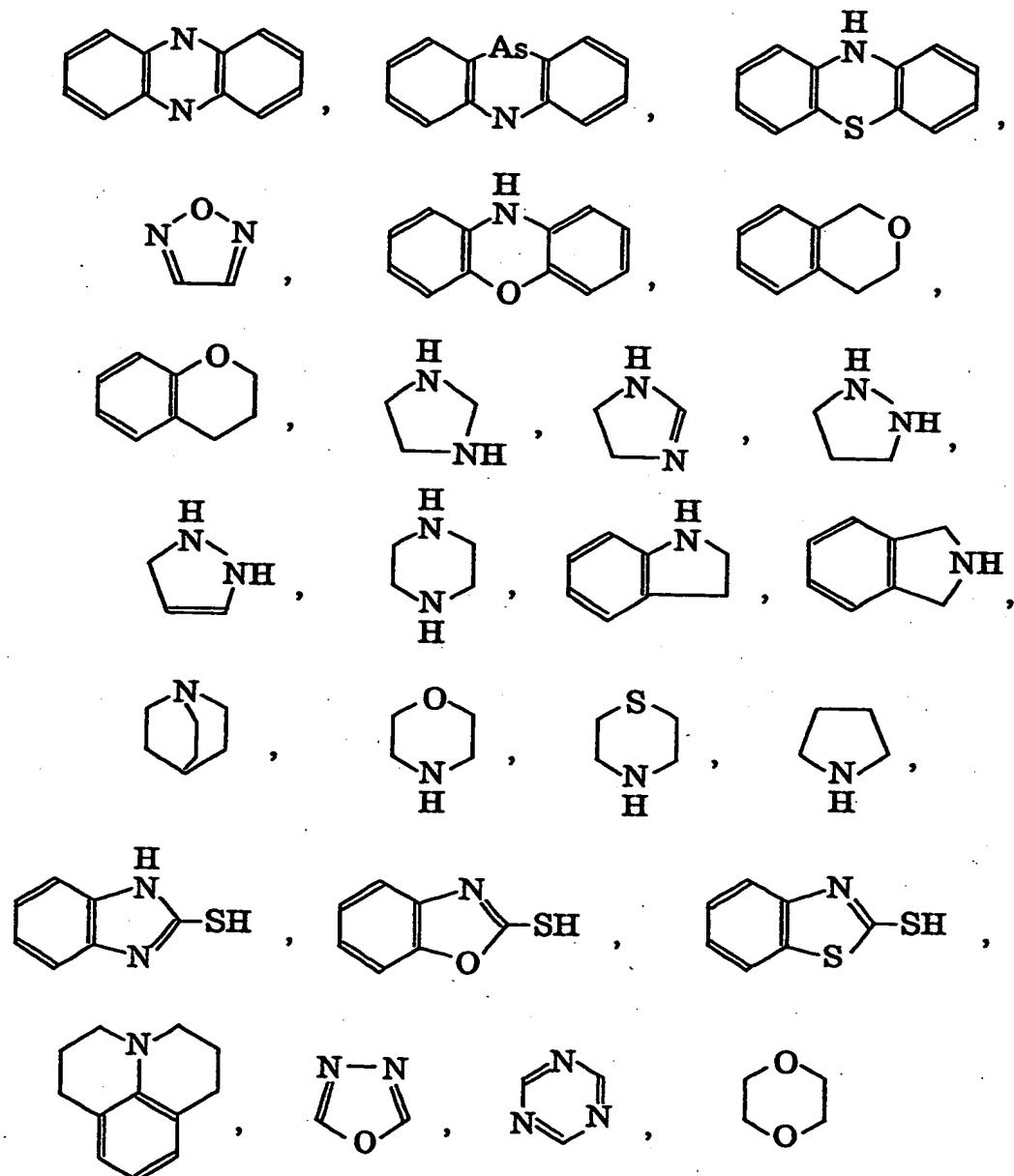
【0026】

【化5】



【0027】

【化6】



【0028】

等をあげることができる。

【0029】

置換オキシ基 (R₅O⁻) としては、R₅が水素を除く一価の非金属原子団であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシリルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバ

モイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基をあげる事ができる。これらにおけるアルキル基、ならびにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基ならびに、アリール基、置換アリール基として示したものをあげる事ができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基 (R₆CO-) としては、R₆が、前述のアルキル基、置換アルキル基、アリール基ならびに置換アリール基のものをあげることができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基、がより好ましい。好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、プロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ等が挙げられる。

【0030】

置換チオ基 (R₇S-) としてはR₇が水素を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい置換チオ基の例としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アシルチオ基をあげることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものをあげることができ、アシルチオ基におけるアシル基 (R₆CO-) のR₆は前述のとおりである

。これらの中ではアルキルチオ基、ならびにアリールチオ基がより好ましい。好ましい置換チオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、エトキシエチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、メトキシカルボニルチオ基等があげられる。

【0031】

置換アミノ基 (R_8NH- , (R_9) (R_{10}) $N-$) としては、 R_8 , R_9 , R_{10} が水素を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。置換アミノ基の好ましい例としては、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N' -アルキルウレイド基、N', N' -ジアルキルウレイド基、N' -アリールウレイド基、N', N' -ジアリールウレイド基、N' -アルキル-N' -アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N' -アルキル-N-アルキルウレイド基、N' -アルキル-N-アリールウレイド基、N', N' -ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N' -ジアルキル-N-アリールウレイド基、N' -アリール-N-アリールウレイド基、N', N' -ジアリール-N-アリールウレイド基、N' -アルキル-N' -アリール-N-アルキルウレイド基、N' -アルキル-N' -アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基があげられる。

これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものあげることができ、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基におけるアシル基 (R_6CO-) の R_6 は前述のとおりである。これらの内、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基

、N-アリールアミノ基、アシリアミノ基、あげられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等があげられる。

【0032】

置換カルボニル基 (R11-CO-) としては、R11が一価の非金属原子団のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基があげられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものをあげることができる。これらの内、より好ましい置換カルボニル基としては、ホルミル基、アシリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、があげられ、更により好ましいものとしては、ホルミル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基ならびにアリロキシカルボニル基があげられる。好ましい置換カルボニル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等があげられる。

【0033】

置換スルフィニル基 (R12-SO-) としてはR12が一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基があげられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル

基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものをおあげができる。これらの内、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、があげられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等があげられる。

【0034】

置換スルホニル基 ($\text{R}_{13}-\text{SO}_2^-$) としては、 R_{13} が一価の非金属原子団のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基をあげることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものをおあげができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基等があげられる。

【0035】

スルホナト基 ($-\text{SO}_3^-$) は前述のとおり、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類（アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等）、ならびに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) があげられる。

【0036】

カルボキシラート基 ($-\text{CO}_2^-$) は前述のとおり、カルボキシル基 (CO_2H) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類（アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等）、ならびに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) があげられる。

【0037】

置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つもしくは二つが他の有機オキ

ソ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基があげられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、ならびにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等があげられる。

【0038】

ホスホナト基 ($-PO_3^{2-}$ 、 $-PO_3H^-$) とは前述のとおり、ホスホノ基 ($-PO_3H_2$) の、酸第一解離もしくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類: アジニウム類、等)、ならびに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) があげられる。

【0039】

置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキソ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基 ($-PO_3H$ (alkyl))、モノアリールホスホノ基 ($-PO_3H$ (aryl)) の共役塩基をあげることができる。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等)、ならびに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) があげられる。

【0040】

次に、 X^1 と X^2 、 R^a と R^b 、又は X^1 と R^a あるいは R^b とが互いに結合して形成する環状構造の例を示す。 X^1 と X^2 、 R^a と R^b 、又は X^1 と R^a あるいは R^b とが互いに結合して形成する脂肪族環としては、5員環、6員環、7員環及び8員環の脂肪族環をあげることができ、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環をあげることができる。これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していても良く (置換基の例としては、前述の置換アルキル基上の置換基をあ

げることができる）、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、窒素原子等）で置換されていても良い。また更に、この脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していても良い。

次に一般式（I）で示される構造を有する化合物の具体例を示す。

【0041】

【表1】

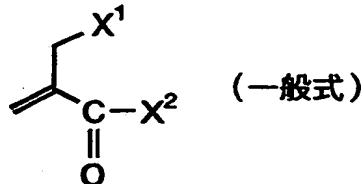
i) 单官能型
(A群)

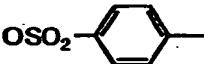
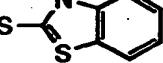
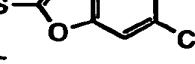
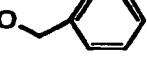
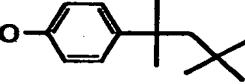
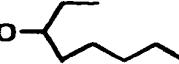
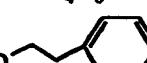
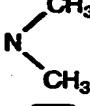
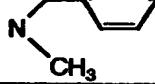
表-1

No.	X ¹	X ²
A-1	OH	OCH ₃
A-2	OH	O(n)C ₄ H ₉
A-3	OH	O(n)C ₁₂ H ₂₅
A-4	OH	
A-5	OH	
A-6	OH	
A-7	OH	
A-8	OCH ₃	OC ₂ H ₅
A-9		O(n)C ₄ H ₉
A-10	O(n)C ₈ H ₁₇	OCH ₃
A-11		
A-12		OCH ₃
A-13		OCH ₃
A-14		OCH ₃
A-15		OC ₂ H ₅
A-16		OC ₂ H ₅
A-17	OCOCH ₃	OCH ₃
A-18	OCO(n)C ₈ H ₁₇	OCH ₃
A-19		OCH ₃
A-20	OSO ₂ CH ₃	OCH ₃
A-21	OSO ₂ (n)C ₄ H ₉	OCH ₃

【0042】

【表2】

表-1(つづき)

No.	X ¹	X ²
A-22		OCH ₃
A-23	OSO ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅
A-24	SCH ₃	OC ₂ H ₅
A-25	S(n)C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅
A-26		OC ₂ H ₅
A-27		OCH ₃
A-28		OCH ₃
A-29	F	O(n)C ₁₂ H ₂₅
A-30	F	O- 
A-31	Cl	OCH ₃
A-32	Cl	
A-33	Br	O(n)C ₄ H ₉
A-34	Br	
A-35	I	O(n)C ₄ H ₉
A-36	I	
A-37		OC ₂ H ₅
A-38		OC ₂ H ₅
A-39		OC ₂ H ₅
A-40		OC ₂ H ₅
A-41		OC ₂ H ₅
A-42		OC ₂ H ₅

【0043】

【表3】

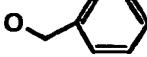
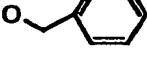
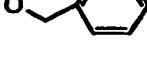
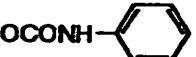
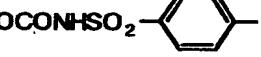
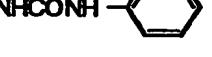
表-1(つづき)

No.	X ¹	X ²
A-43		OC ₂ H ₅
A-44		OC ₂ H ₅
A-45		OC ₂ H ₅
A-46	NHCOCH ₃	OCH ₃
A-47	NHCO(n)C ₄ H ₉	O(n)C ₄ H ₉
A-48		OCH ₃
A-49	NHSO ₂ CH ₃	O(n)C ₄ H ₉
A-50		O(n)C ₄ H ₉
A-51	OCOCH ₃	
A-52	OCOCH ₃	
A-53	OCOCH ₃	
A-54	OCOCH ₃	
A-55	OCOCH ₃	
A-56	OCOC ₂ H ₅	
A-57	OCOC ₂ H ₅	
A-58	OCOC ₂ H ₅	
A-60		OCH ₃

[0044]

【表4】

表-1(つづき)

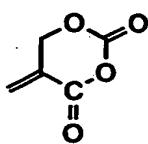
No.	X ¹	X ²
A-70	OCOCH ₃	O—CH ₂ —PO ₃ H ₂
A-71	OCOCH ₃	O—CH ₂ —OPO ₃ H ₂
A-72	OCOCH ₃	O—CH ₂ —CO ₂ H
A-73		OH
A-74		σ ⁶ Na ⁺
A-75		O—CH ₂ —SO ₃ H
A-76		O—CH ₂ —SO ₃ K ⁶
A-77		O—CH ₂ —CH ₂ —PO ₃ (C ₂ H ₅) ₂
A-78		O—CH ₂ —CH ₂ —SO ₃ —C ₆ H ₁₁
A-79	OH	OC ₂ H ₅
A-80	O—CH ₂ —O—CH ₂ —OCH ₃	OCH ₃
A-81		OCH ₃
A-82		OCH ₃
A-83		OCH ₃
A-84	NHCO ₂ (n)C ₆ H ₁₃	OCH ₃
A-85	OCSNH(n)C ₆ H ₅	OCH ₃

【0045】

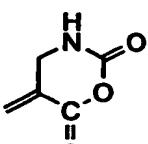
【表5】

(B群) 表-2

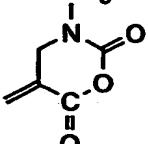
B-1



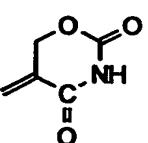
B-2



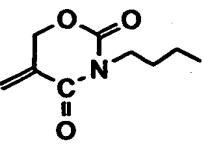
B-3



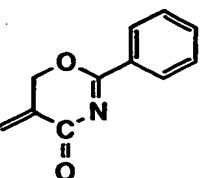
B-4



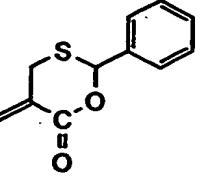
B-5



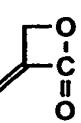
B-6



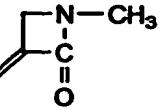
B-7



B-8



B-9



【0046】

【表6】

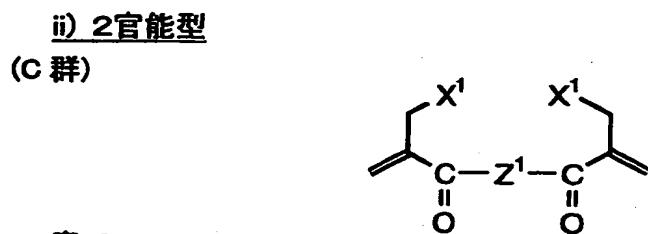


表-3

No.	X¹	Z¹
C-1	OH	
C-2	OH	
C-3	OCOCH ₃	
C-4	OCOCH ₃	
C-5	OH	
C-6	OH	
C-7	OH	
C-8	OH	
C-9	OCH ₃	
C-10		
C-11	OCOC ₂ H ₅	
C-12	OCOC ₂ H ₅	
C-13	OH	
C-14	OCOCH ₃	

[0047]

【表7】

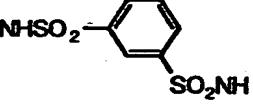
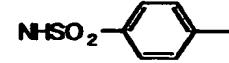
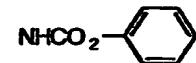
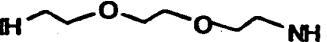
表-3(つづき)

No.	X ¹	Z ¹
C-15	<chem>OC(=O)c1ccccc1</chem>	<chem>OC(=O)CCCCCCCCCCCC(=O)OC(=O)CCCC(=O)O</chem>
C-16	OH	$\left(\text{OC(=O)c}_1\text{ccccc}_1\text{CO} \right)_{20} \text{ (平均数)}$
C-17	OH	<chem>OC(=O)NCC(=O)OC(=O)O</chem>
C-18	OH	<chem>CCCC(=O)NCCCC(=O)NCCCC(=O)O</chem>
C-19	OC(=O)CH ₃	<chem>OC(=O)NCCCC(=O)NCCCC(=O)OC(=O)CH3</chem>
C-20	OC(=O)CH ₃	<chem>OC(=O)Nc1ccccc1NCC(=O)OC(=O)CH3</chem>
C-21	OCO(n)Pr	<chem>OC(=O)Nc1ccccc1NCC(=O)NCCCC(=O)O</chem>
C-22	OCO(n)Pr	<chem>OC(=O)NCCCC(=O)NCCCC(=O)O</chem>
C-23	<chem>OC(=O)c1ccccc1</chem>	<chem>OC(=O)Nc1ccccc1NCC(=O)CCCC(=O)O</chem>
C-24	SCH ₃	<chem>CCCCCCCCO</chem>
C-25	<chem>S=C1=CSC=C1</chem>	<chem>CCCCCCCCO</chem>
C-26	SCOCH ₃	<chem>CCCCCCCCO</chem>
C-27	OSO ₂ CH ₃	<chem>OC(O)C(CO)C(O)C(=O)O</chem>
C-28	OSO ₂ —	<chem>Oc1ccc(Cl)cc1</chem>
C-29	<chem>N(C)C</chem>	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>

【0048】

【表8】

表-3(つづき)

No.	X ¹	Z ¹
C-30		
C-31		
C-32	F	
C-33	NHCOCH ₃	
C-34		
C-35		

【0049】

【表9】

(D群)

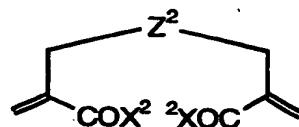


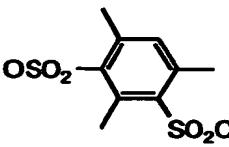
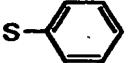
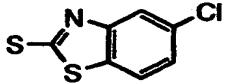
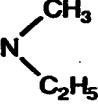
表-4

No.	X^2	Z^2
D-1	OCH_3	
D-2	OCH_3	
D-3	OC_2H_5	
D-4	OC_2H_5	(平均数)
D-5		
D-6		
D-7	OCH_3	
D-8	OCH_3	
D-9	$\text{O}(n)\text{C}_4\text{H}_9$	
D-10	$\text{O}(n)\text{C}_4\text{H}_9$	
D-11		
D-12		
D-13	OCH_3	
D-14	OCH_3	

【0050】

【表10】

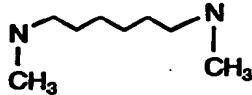
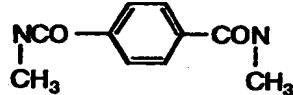
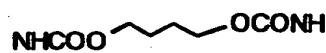
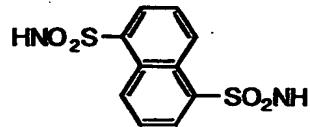
表-4(つづき)

No.	X ²	Z ²
D-15	OCH ₃	OSO ₂ ~~~~~SO ₂ O
D-16	O(n)C ₁₂ H ₂₅	OSO ₂ -  SO ₂ O
D-17	OCH ₃	OCO~~~~~COO~~~~~OCO~~~~~COO
D-18	OCH ₃	OCO~~~~~CONH~~~~~NHCO~~~~~COO
D-19	OCH ₃	OCO~~~~~CO(OCO~~~~~COO) ₂₀ ~~~~~OCO~~~~~COO (平均数)
D-20	OC ₂ H ₅	OCO~~~~~CONH~~~~~O
D-21	OCH ₃	OCO~~~~~O
D-22	SCH ₃	OCO~~~~~OCO
D-23		OCO~~~~~OCO
D-24		OCO~~~~~OCO
D-25		OCO~~~~~OCO
D-26		OCO~~~~~OCO
D-27	NH(n)C ₁₂ H ₂₅	OCO~~~~~OCO
D-28	OCH ₃	S~~~~~S
D-29	O~~~~~OH	S~~~~~S
D-30	O~~~~~OCOCH ₃	NHCO~~~~~CONH

【0051】

【表11】

表-4(つづき)

No.	X^2	Z^2
D-31	OCH_3	
D-32	OCH_3	
D-33	OCH_3	
D-34	OCH_3	
D-35	OC_2H_5	O

【0052】

【表12】

iii) 3官能型以上

E群

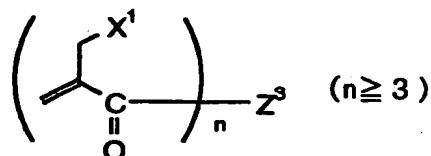


表-5

No.	X ¹	Z ³
E-1	OH	
E-2	OCH ₃	
E-3	OCOCH ₃	
E-4	OH	
E-5	OCOCH ₃	
E-6		
E-7	OH	
E-8	OH	
E-9	OH	

【0053】

【表13】

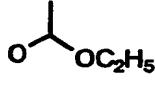
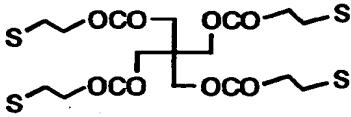
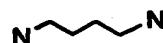
表-5(つづき)

No.	X ¹	Z ³
E-10	OCOCH ₃	
E-11	SCH ₃	
E-12	Cl	
E-13	Br	
E-14		
E-15		
E-16		
E-17	OCO(n)C ₁₂ H ₂₅	
E-18		
E-19		
E-20		
E-21	NHCOCH ₃	
E-22		

【0054】

【表14】

表-5(つづき)

No.	X ¹	Z ³
E-23		
E-24		
E-25	OH	
E-26	OH	

【0055】

【表15】

F群

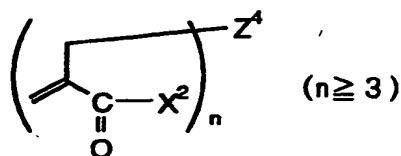


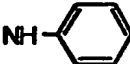
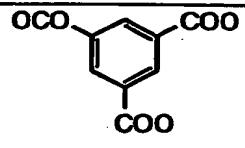
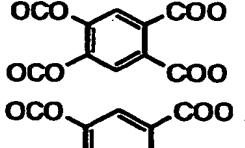
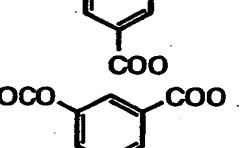
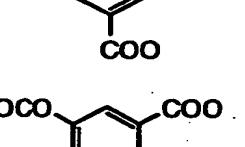
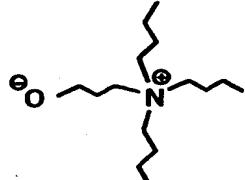
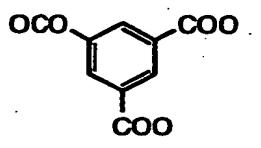
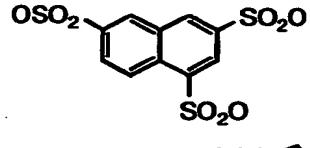
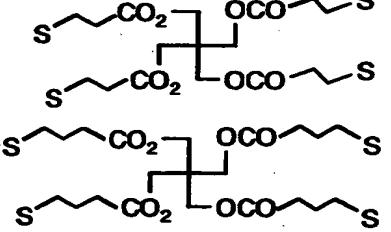
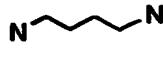
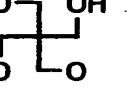
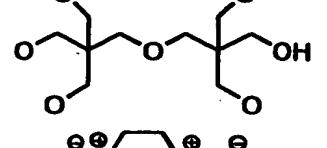
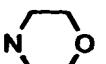
表-6

No.	X ²	Z ⁴
F-1	OH	
F-2	OCH ₃	
F-3	OCH ₃	
F-4	OCH ₃	
F-5	OC ₂ H ₅	
F-6	OCH ₃	
F-7	OCH ₃	
F-8	O(n)C ₃ H ₇	
F-9		
F-10	O(n)C ₁₂ H ₂₅	

【0056】

【表16】

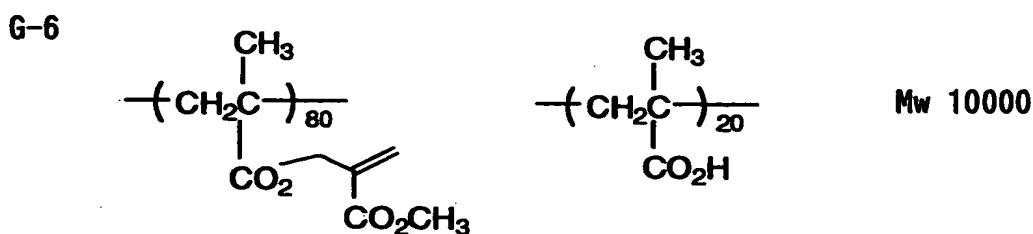
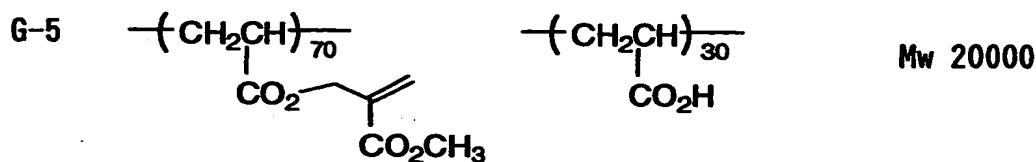
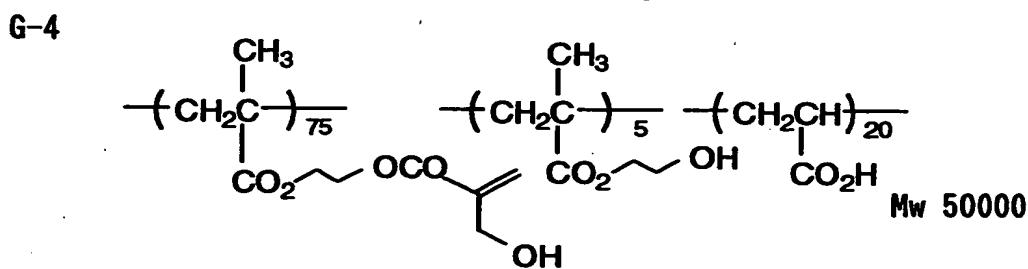
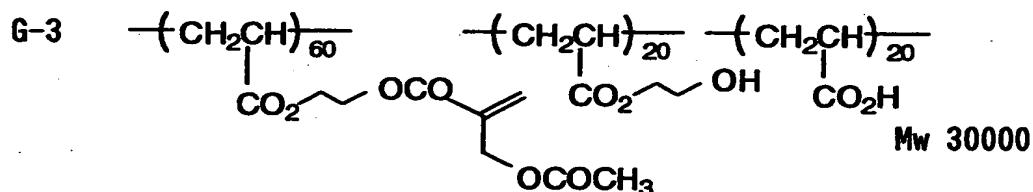
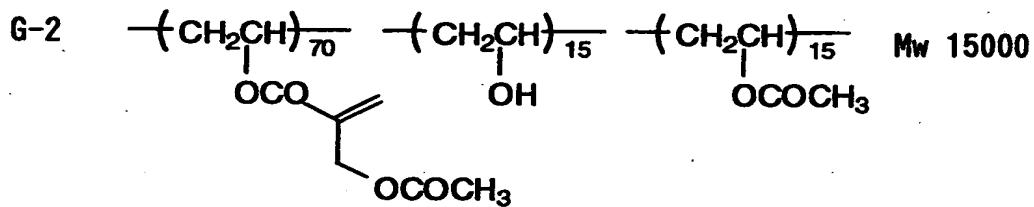
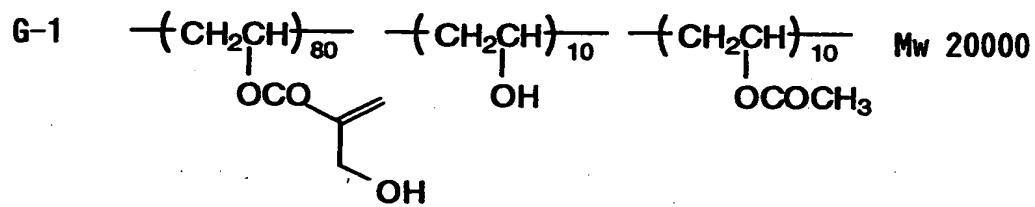
表-6(つづき)

No.	X ²	Z ⁴
F-11	NH- 	
F-12	NH-(n)C ₄ H ₉	
F-13	Cl	
F-14	O [⊖] Na [⊕]	
F-15		
F-16	OCH ₃	
F-17	OCH ₃	
F-18	OCH ₃	
F-19		
F-20		
F-21	OCH ₃	
F-22		

[0057]

【化7】

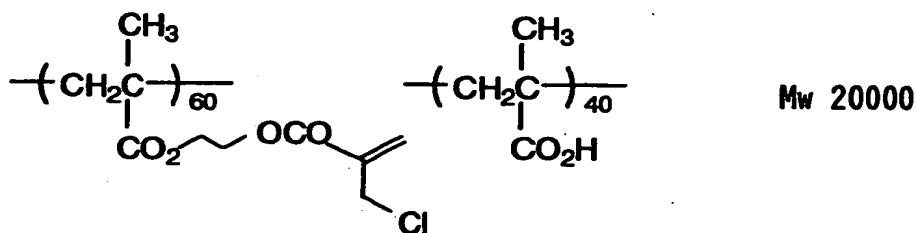
iv) 高分子型



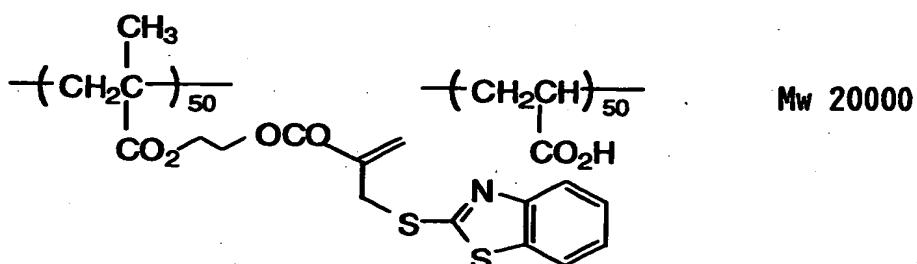
【0058】

【化8】

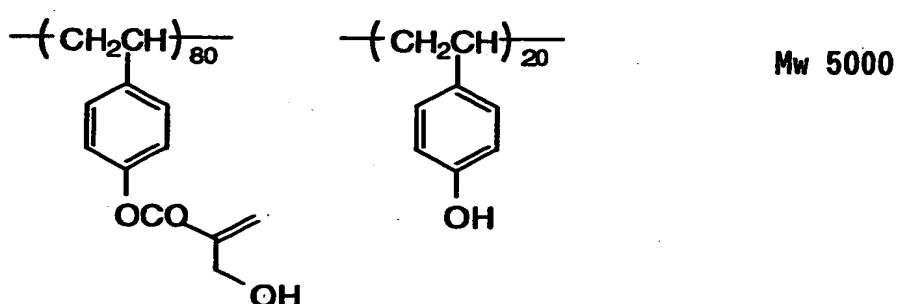
G-7



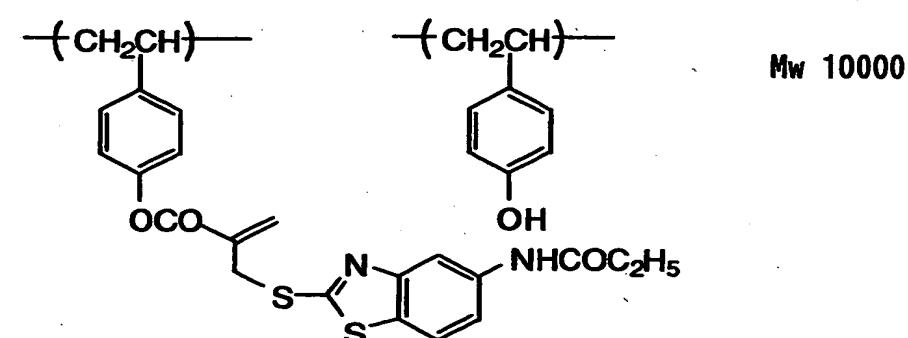
G-8



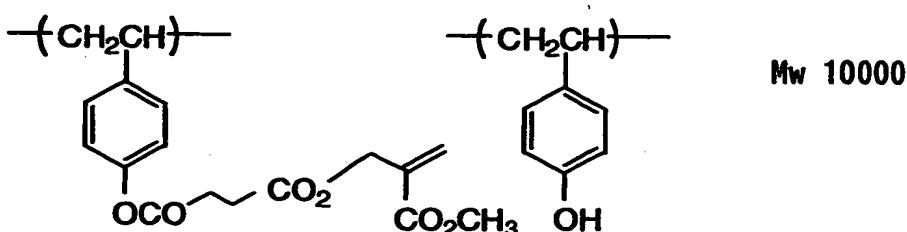
G-9



G-10



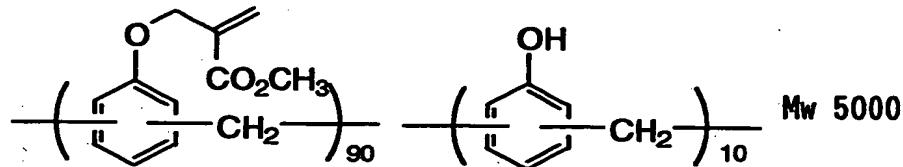
G-11



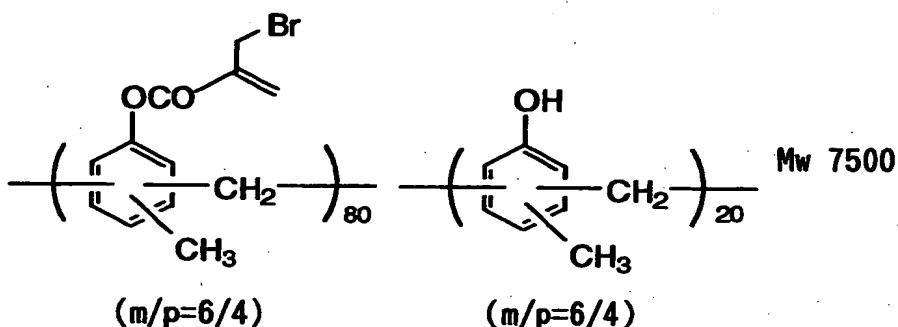
【0059】

【化9】

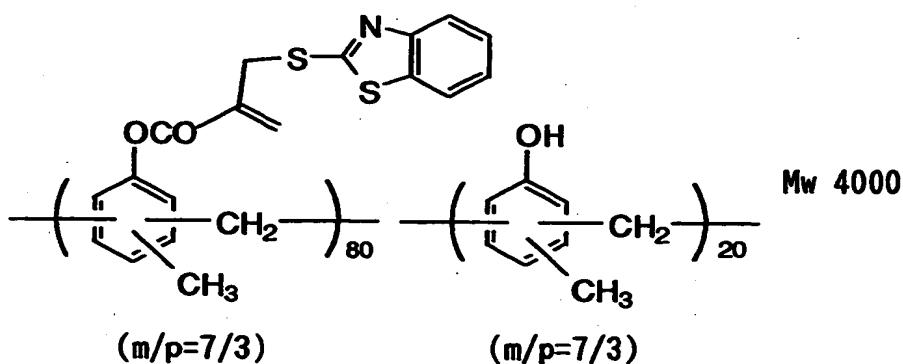
G-12



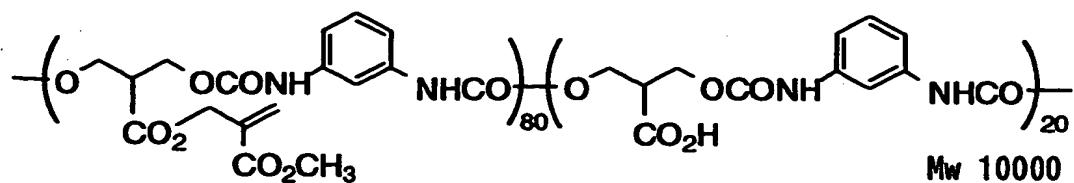
G-13



G-14



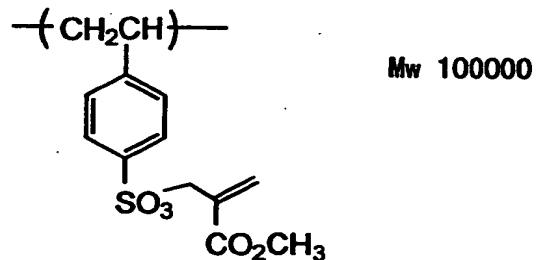
G-15



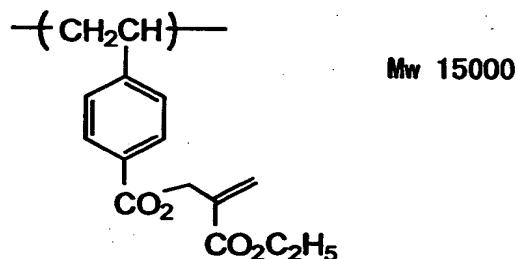
【0060】

【化10】

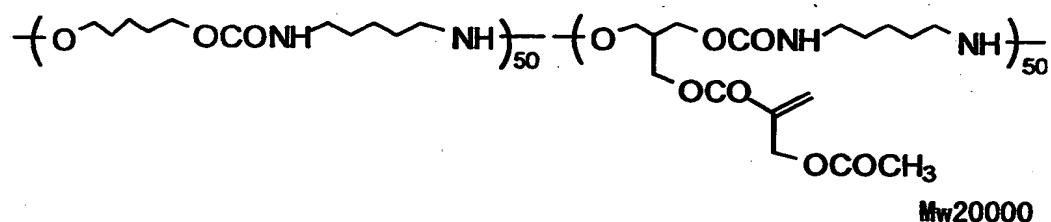
G-16



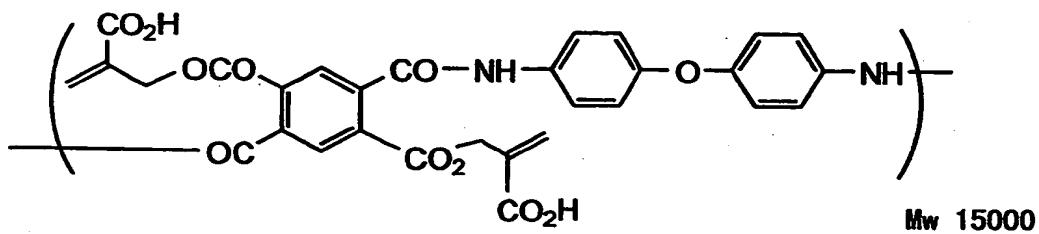
G-17



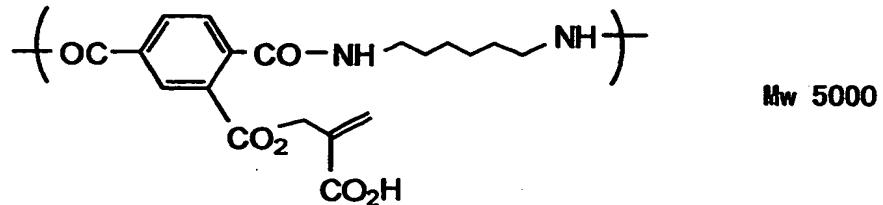
G-18



G-19



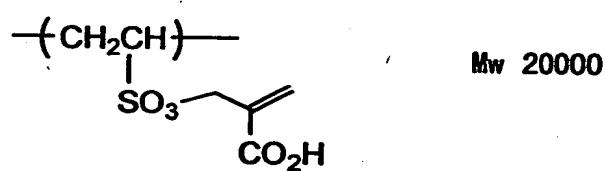
G-20



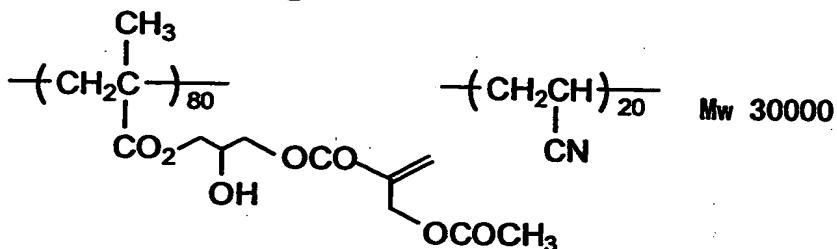
【0061】

【化11】

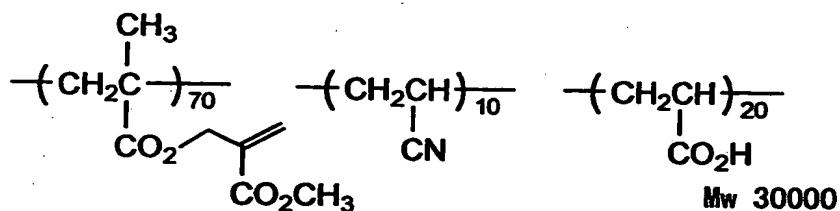
G-21



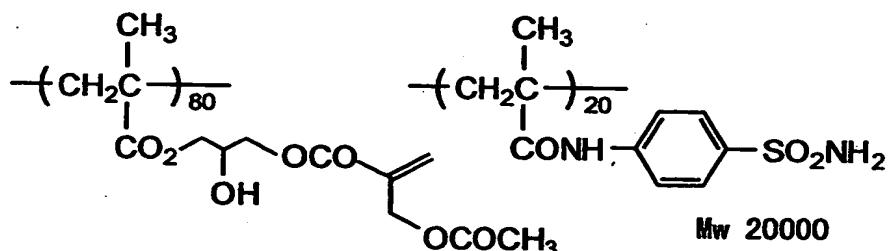
G-22



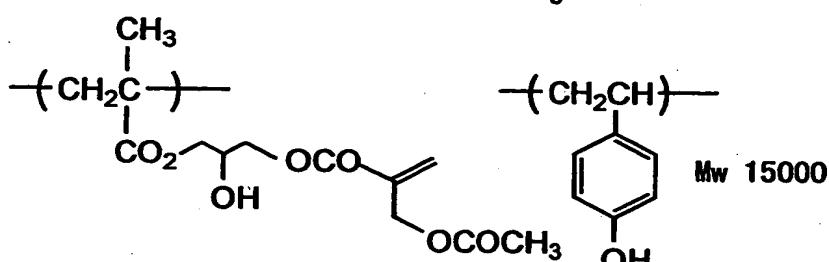
G-23



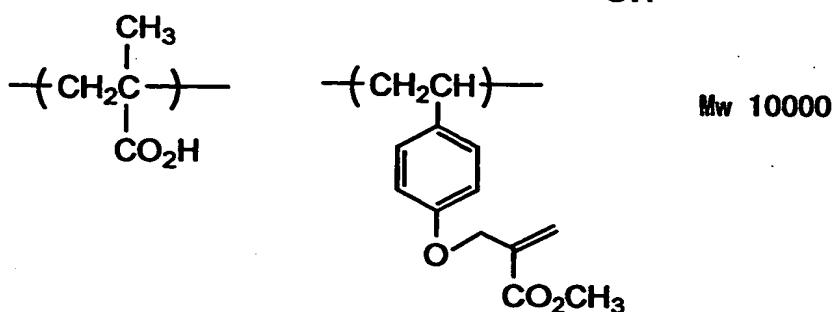
G-24



G-25



G-26



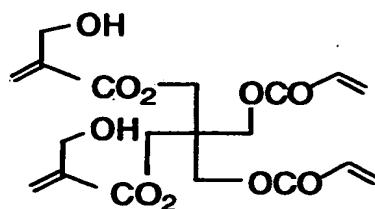
【0062】

【化12】

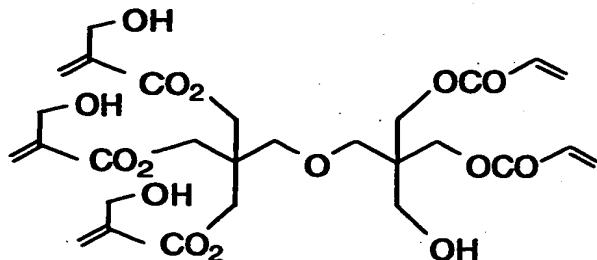
v) その他

(H群)

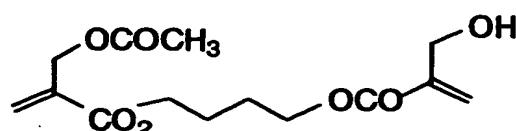
H-1



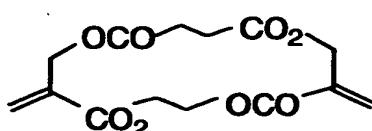
H-2



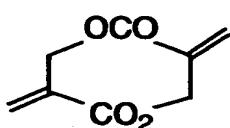
H-3



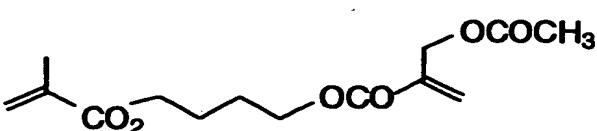
H-4



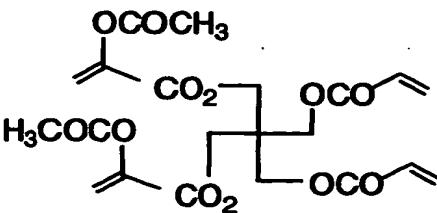
H-5



H-6



H-7

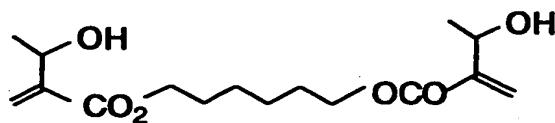


【0063】

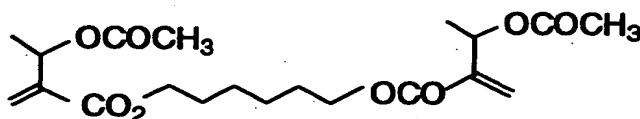
【化13】

(J群)

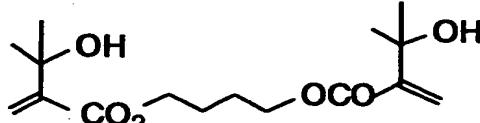
J-1



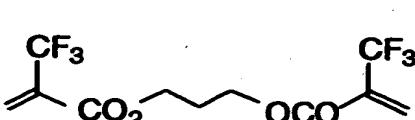
J-2



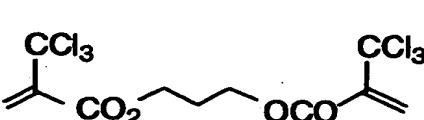
J-3



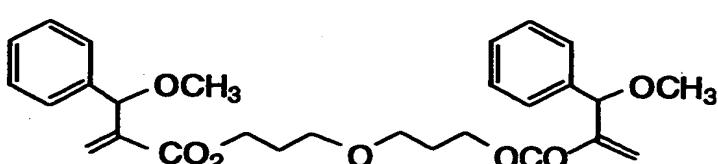
J-4



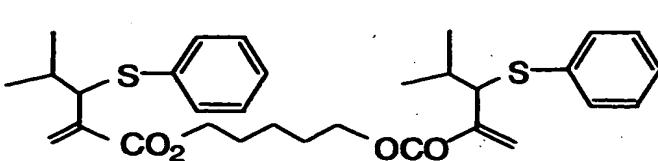
J-5



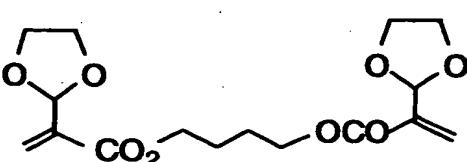
J-6



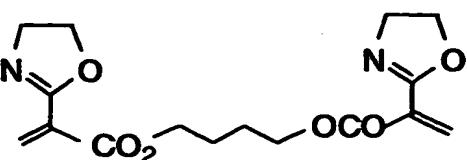
J-7



J-8



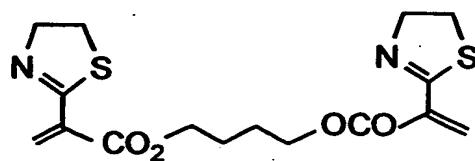
J-9



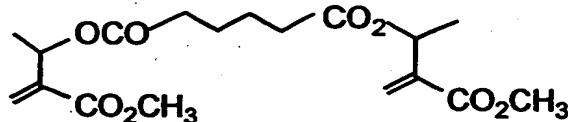
【0064】

【化14】

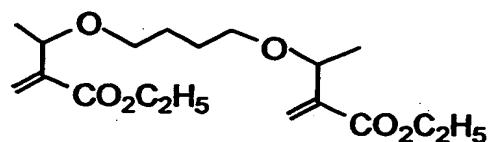
J-10



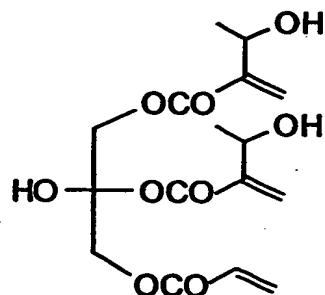
J-11



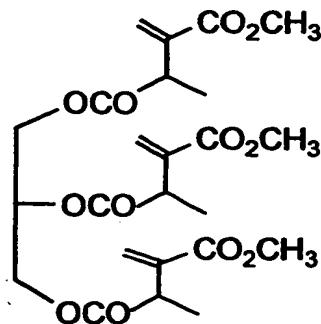
J-12



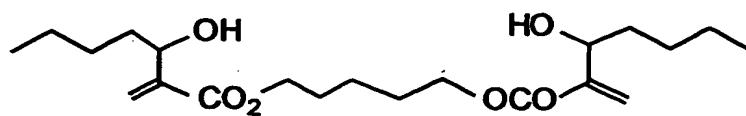
J-13



J-14



J-15



【0065】

本発明の化合物としては、最も好ましくは分子内に一般式（I）で示される構

造を2個以上有する多官能型（2官能以上と高分子型）のもの或いは、分子内に一般式（I）で示される構造と他のラジカル重合性の基を併せ持つ、実質光重合において多官能の寄与をするものである。

本発明の光重合性組成物では、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物として上記の一般式（I）で示される構造を有する化合物単独及びそれらの2種以上の混合物、或いは以下に述べる従来公知の付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物との混合物が使用される。

従来公知の付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、上記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

【0066】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0067】

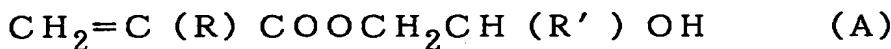
メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(アクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0068】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスーアクリルアミド、メチレンビスーエタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスーアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスーエタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド等がある。

【0069】

その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加した1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等があげられる。



(ただし、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。)

また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。本発明において、これらのモノマーはプレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態で使用しうる。

【0070】

一般式(I)で示される構造を有する化合物を含む、全ての重合性基含有化合物の使用量は光重合性組成物の全成分の重量に対して、通常1~99.99%、好ましくは5~90.0%、更に好ましくは10~70%の量が使用される。(ここで言う%は重量%である)。

但し、全ての重合性基含有化合物中に含有される本発明の一般式(I)の化合物の含有量は、0.005~100重量%、好ましくは1%~100重量%、更に好ましくは、30%~100重量%であり、この量が0.005より少ないと本発明の効果が発揮できない場合がある。

【0071】

本発明では、上記ラジカル重合性基を有する化合物は、それを含有する微粒子またはそれを内包するマイクロカプセルとして画像形成層に添加される。

【0072】

ラジカル重合性基を有する化合物を含有する微粒子は、例えば、ラジカル重合性基を有する化合物を単独でもしくは2種以上混合して非水溶性の有機溶剤に溶解し、これを分散剤が入った水溶液と混合乳化し、さらに熱をかけて有機溶剤を飛ばしながら微粒子状に固化させる溶媒蒸発法で得られるがこれに限定されない

又、本発明においては、赤外線吸収色素、ラジカル開始剤の少なくとも一つの成分をラジカル重合性基を有する化合物と微粒子内に共存させた微粒子も好適である。このような微粒子は、上記溶媒蒸発法でラジカル重合性基を有する化合物を非水溶性の有機溶剤に溶解する場合、赤外線吸収色素、熱ラジカル発生剤、有機溶剤可溶性ポリマー等と一緒に溶解して溶媒蒸発法を行うことにより得られる

【0073】

ラジカル重合性基を有する化合物をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許2800457号、同2800458号に見られるコアセルベーションを利用した方法、英国特許990443号、米国特許3287154号、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-711号にみられる界面重合法による方法、米国特許3418250号、同3660304号に見られるポリマーの析出による方法、米国特許3796669号に見られるイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許3914511号に見られるイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許4001140号、同4087376号、同4089802号に見られる尿素-ホルムアルデヒドあるいは尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許4025445号に見られるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号に見られるモノマー重合による in situ法、英国特許930422号、米国特許3111407号に見られるスプレードライニング法、英国特許952807号、同967074号に見られる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0074】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプ

セルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。

【0075】

本発明のマイクロカプセルは、その合成時に、内包物が溶解し、かつ壁材が膨潤する溶剤を分散媒中に添加することができる。この溶剤によって、内包された化合物のマイクロカプセル外への拡散が促進される。

このような溶剤としては、マイクロカプセル分散媒、マイクロカプセル壁の材質、壁厚および内包物に依存するが、多くの市販されている溶剤から容易に選択することができる。例えば架橋ポリウレア、ポリウレタン壁からなる水分散性マイクロカプセルの場合、アルコール類、エーテル類、アセタール類、エステル類、ケトン類、多価アルコール類、アミド類、アミン類、脂肪酸類等が好ましい。

【0076】

具体的化合物としては、メタノール、エタノール、第3ブタノール、n-ブロパノール、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、 γ -ブチルラクトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどがあるが、これらに限られない。またこれらの溶剤を2種以上用いても良い。

マイクロカプセル分散液には溶解しないが、前記溶剤を混合すれば溶解する溶剤も用いることができる。添加量は、素材の組み合わせにより決まるものであるが、適性値より少ない場合は、画像形成が不十分となり、多い場合は分散液の安定性が劣化する。通常、塗布液の5~95重量%が有効であり好ましい範囲は、10~90重量%、より好ましい範囲は15~85重量%である。

【0077】

上記のラジカル重合性基を有する化合物を含有する微粒子及びマイクロカプセルの平均粒径は、0.01~3.0 μ mが好ましいが、その中でも0.05~2.0 μ mがさらに好ましく、0.08~1.0 μ mが特に好ましい。この範囲内で良好な解像度および経時安定性が得られる。

これらの微粒子又はマイクロカプセルの添加量は、画像形成層固形分の50重量%以上が好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。この範囲内で、良好な機上現像性と同時に、良好な感度および耐刷性が得られる。

【0078】

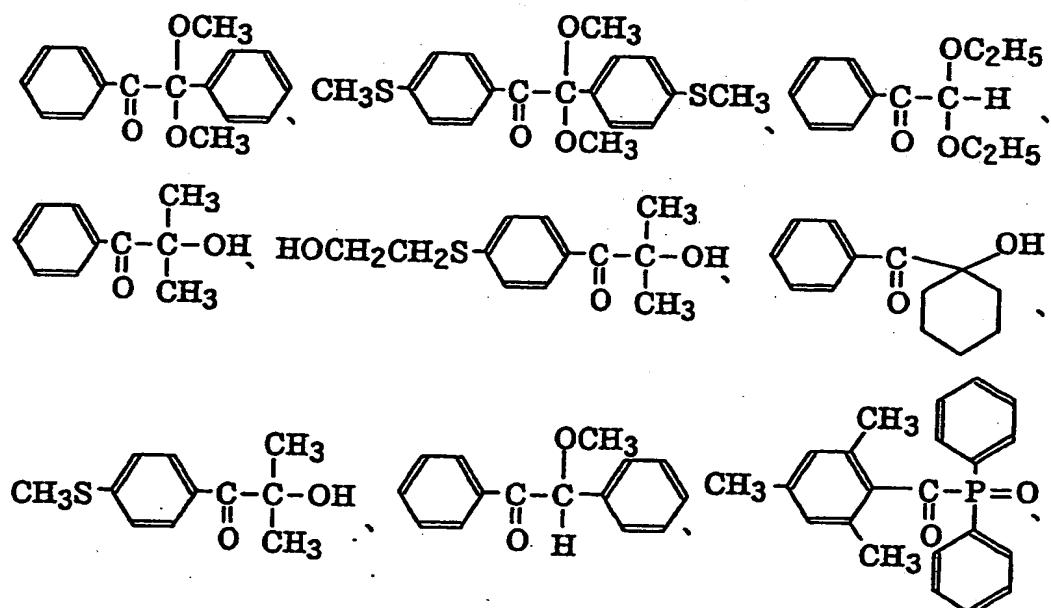
〈ラジカル開始剤〉

次に、本発明の平版印刷版用原版の画像形成層中のラジカル重合性化合物と共に使用されるラジカル開始剤としては（a）芳香族ケトン類、（b）芳香族オニウム塩化合物、（c）有機過酸化物、（d）チオ化合物、（e）ヘキサアリールビイミダゾール化合物、（f）ケトオキシムエステル化合物、（g）ボレート化合物、（h）アジニウム化合物、（i）メタロセン化合物、（j）活性エステル化合物、（k）炭素ハロゲン結合を有する化合物等が挙げられる。

（a）芳香族ケトン類の好ましい例としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」 J.P.FOUASSIER J.F.RABEK (1993)、p77~117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物、例えば

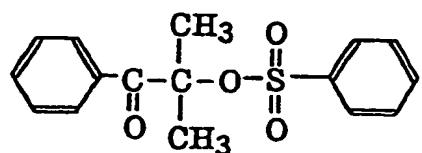
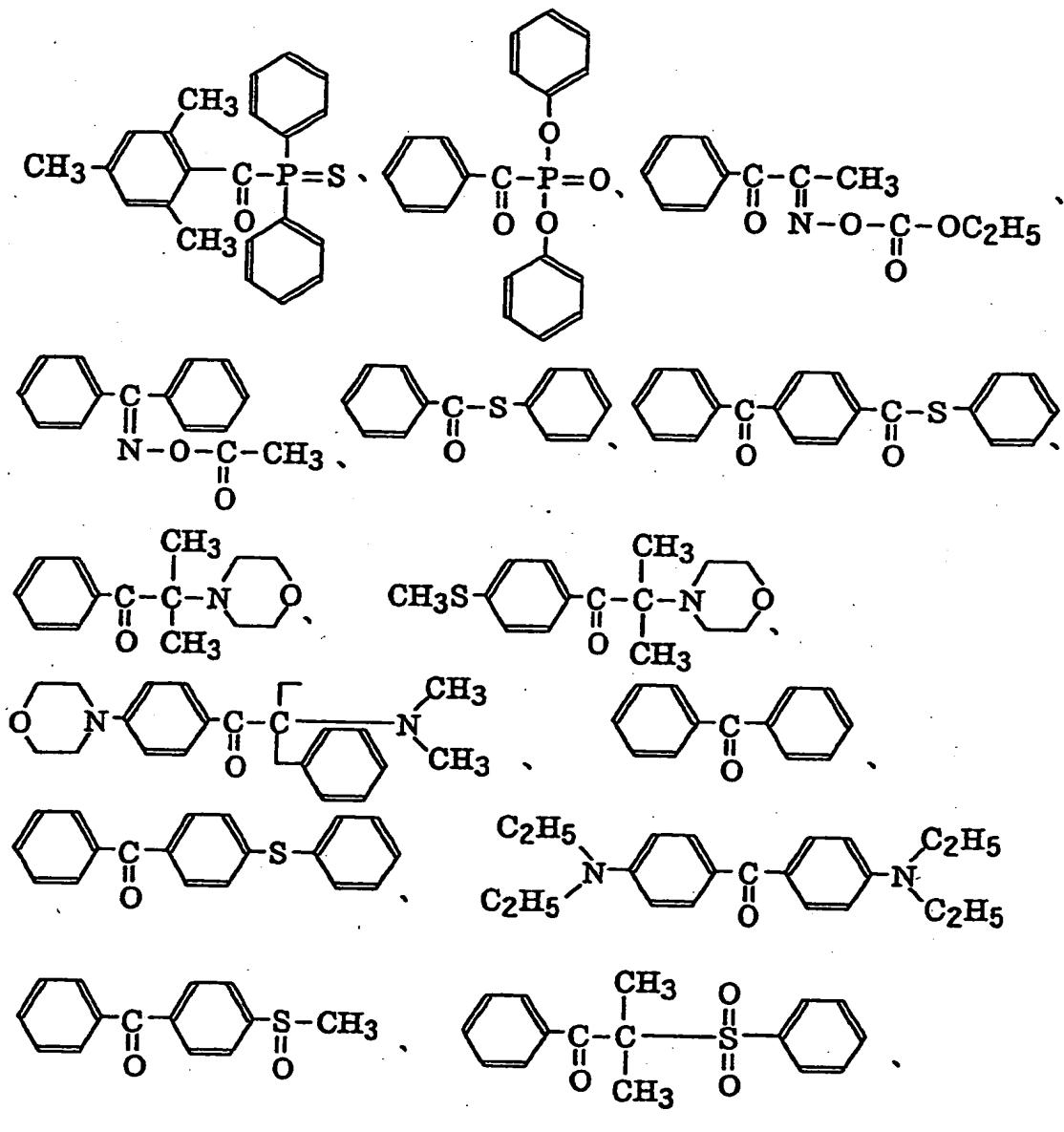
【0079】

【化15】



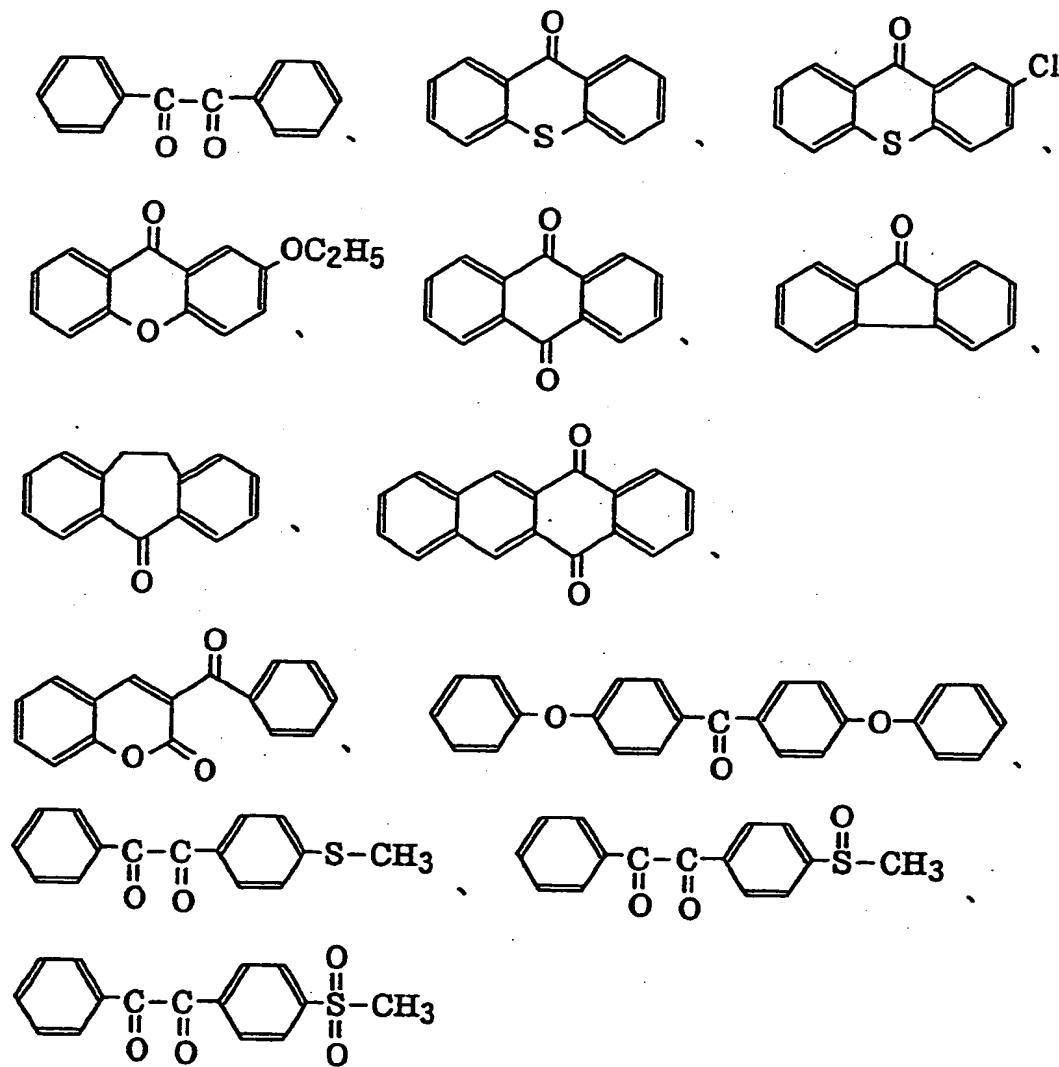
【0080】

【化16】



【0081】

【化17】

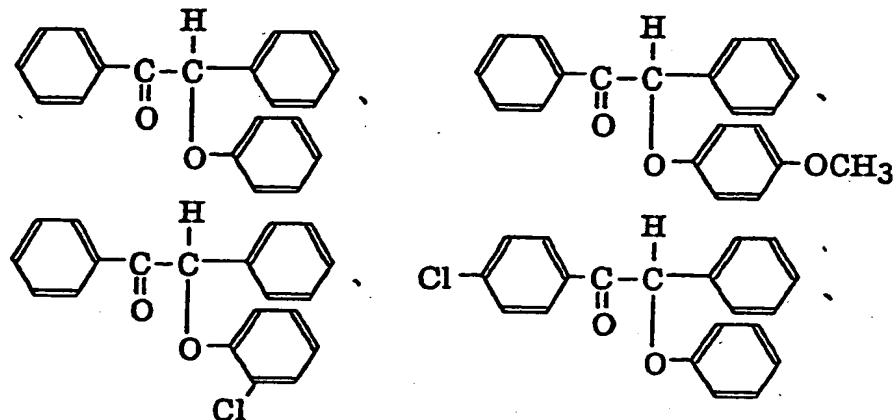


【0082】

等が挙げられる。より好ましい (a) 芳香族ケトン類の例としては、特公昭47-6416記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981記載のベンゾインエーテル化合物、例えば

【0083】

【化18】

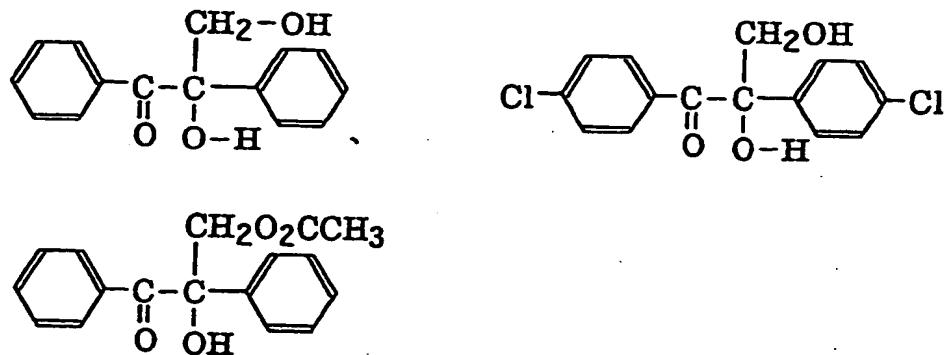


【0084】

特公昭47-22326記載の α -置換ベンゾイン化合物、例えば

【0085】

【化19】

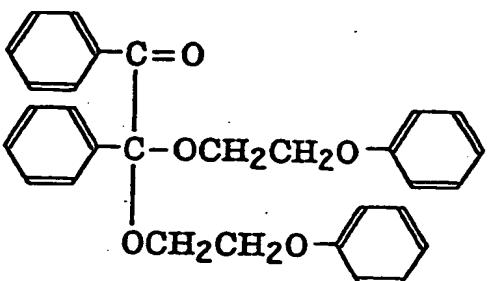
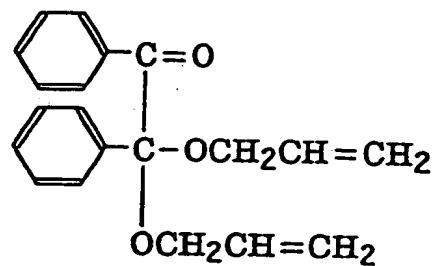
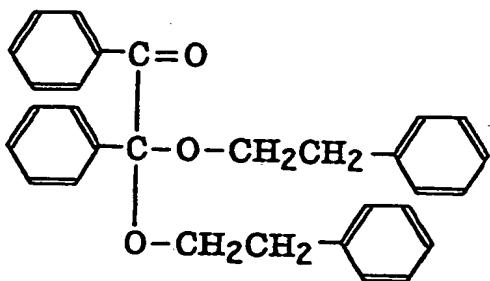


【0086】

特公昭47-23664記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば

【0087】

【化20】

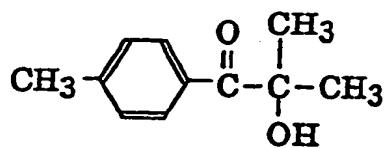
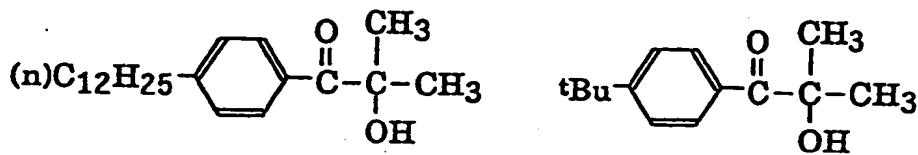


【0088】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類
、例えば、

【0089】

【化21】

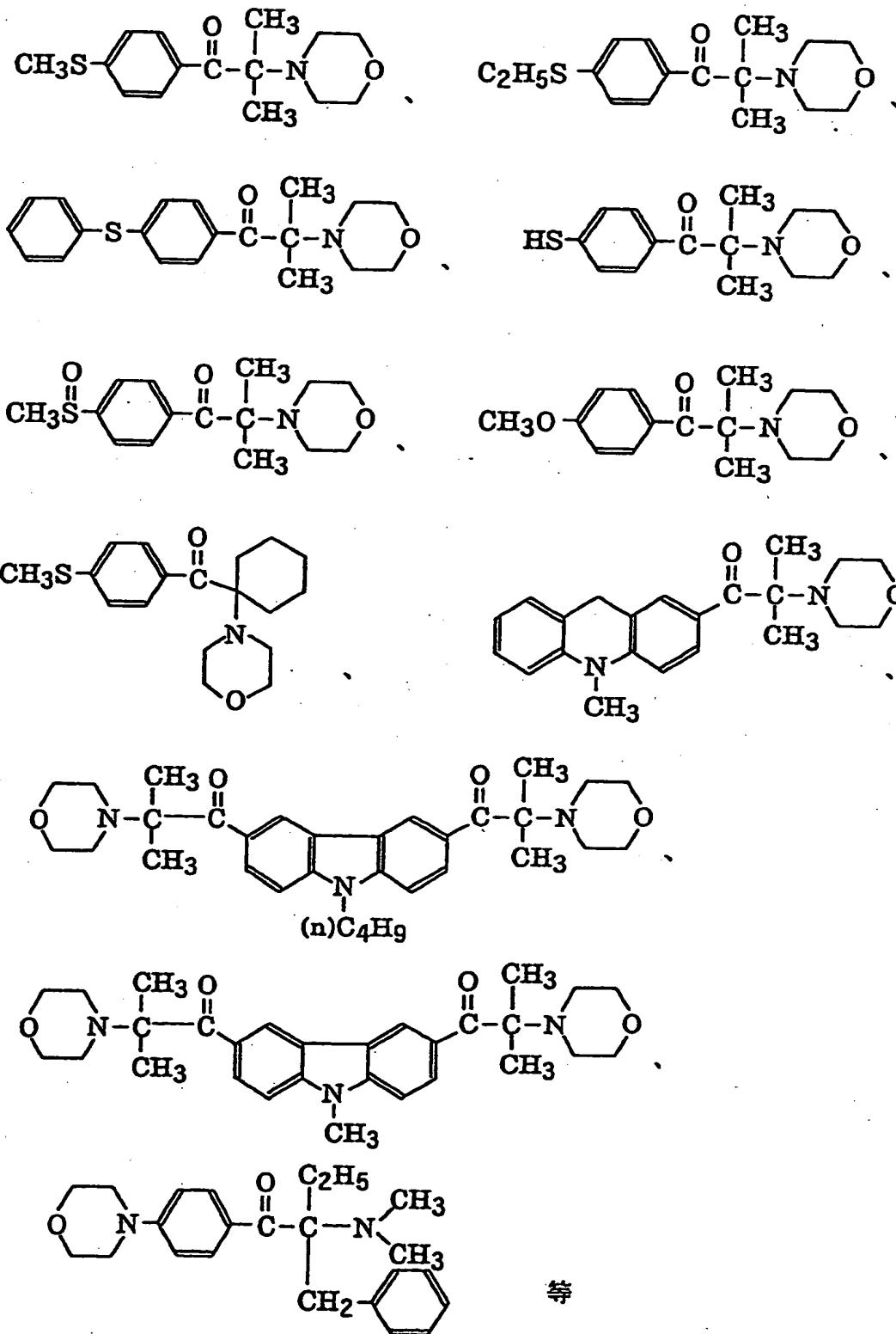


【0090】

特公平1-34242、米国特許第4, 318, 791号、ヨーロッパ特許02
84561A1号記載のα-アミノベンゾフェノン類、例えば

【0091】

【化22】

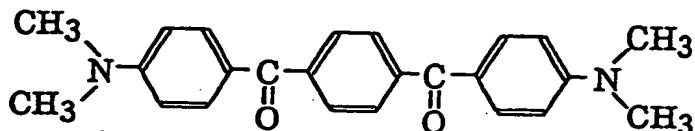


【0092】

特開平2-211452記載のp-ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、
例えば

【0093】

【化23】

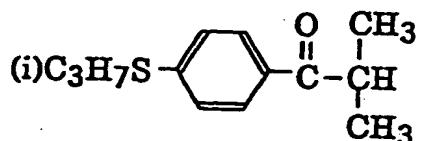
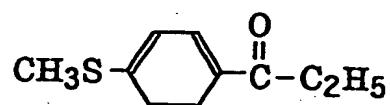
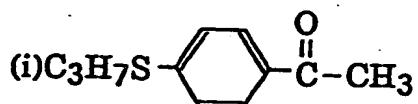
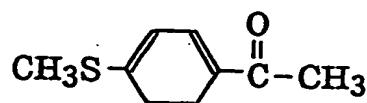
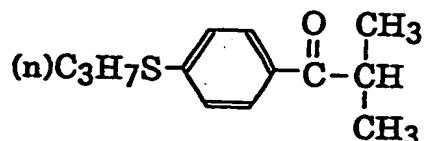


【0094】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、

【0095】

【化24】

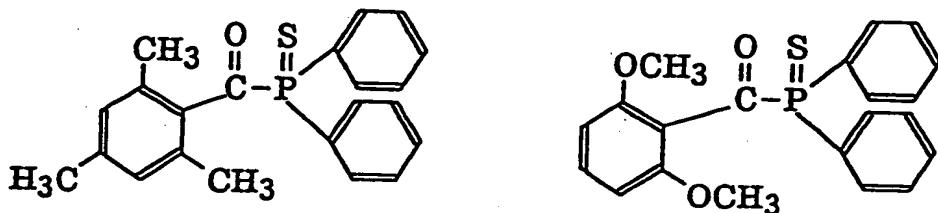


【0096】

特公平2-9597記載のアシリホスフィンスルフィド、例えば、

【0097】

【化25】

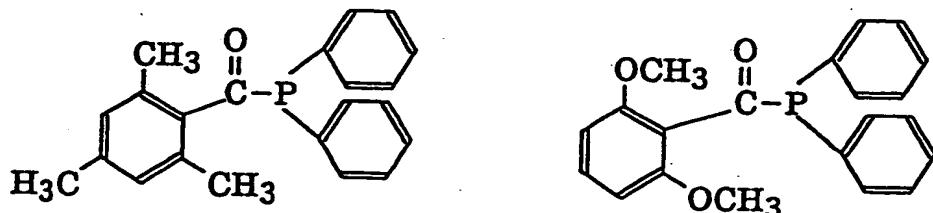


【0098】

特公平2-9596記載のアシルホスフィン、例えば、

【0099】

【化26】



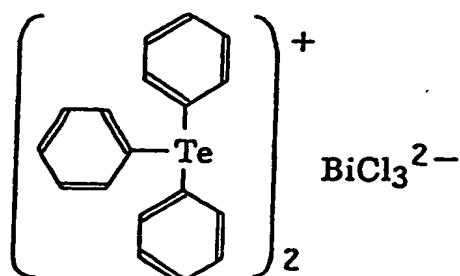
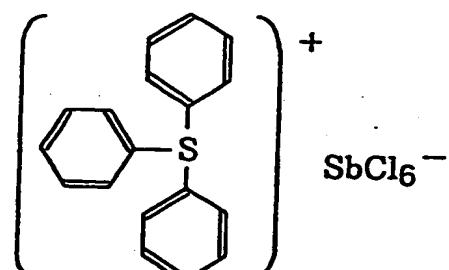
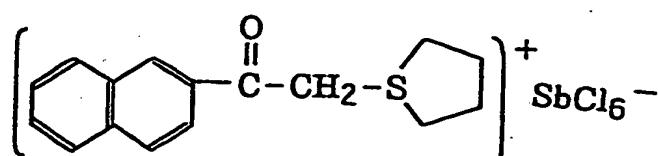
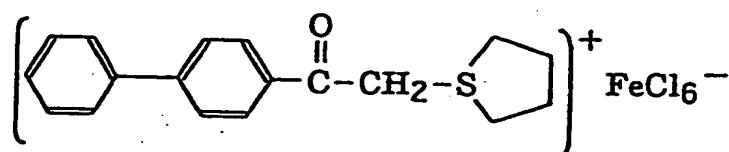
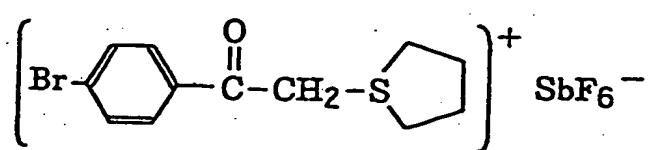
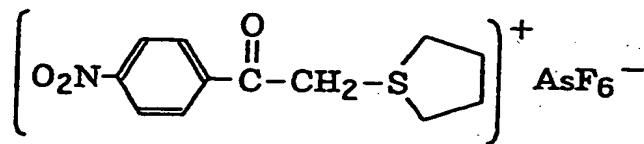
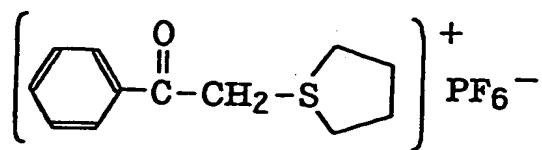
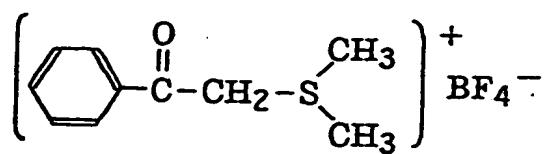
【0100】

特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることができる。

また、別の例である（b）芳香族オニウム塩としては、周期律表の第V、VIおよびVII族の元素、具体的にはN、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te、またはIの芳香族オニウム塩が含まれる。このような芳香族オニウム塩の例としては、特公昭52-14277号、特公昭52-14278号、特公昭52-14279号に示されている化合物を挙げることができる。具体的には、

【0101】

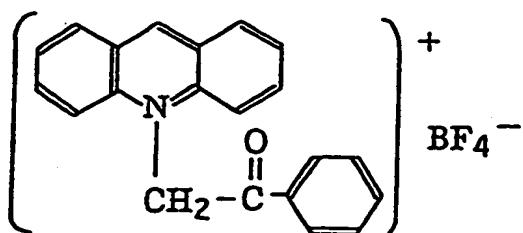
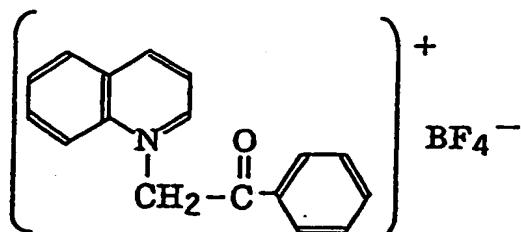
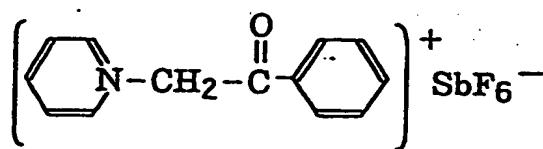
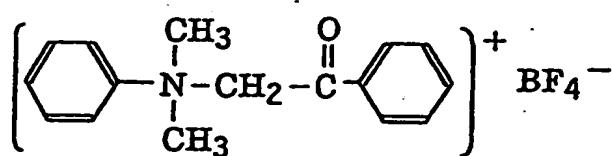
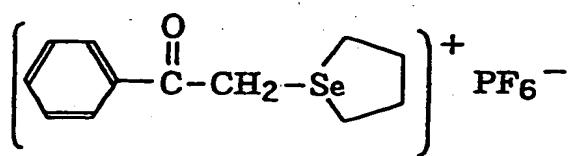
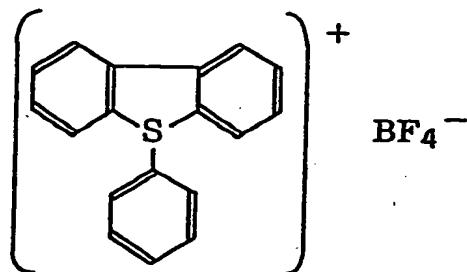
【化27】



特2001-063824

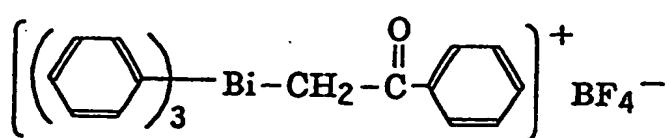
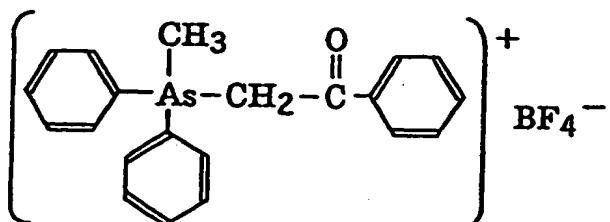
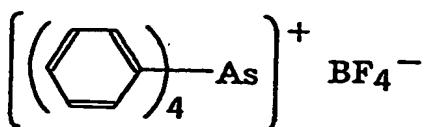
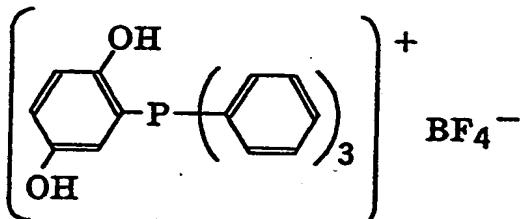
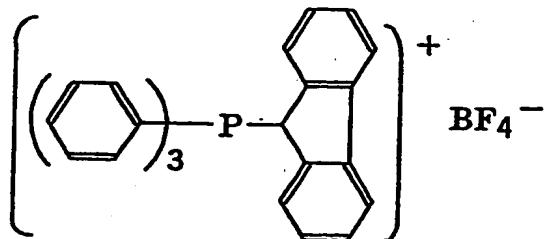
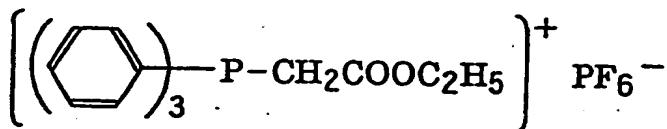
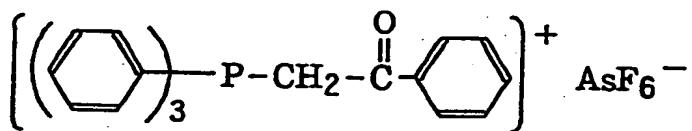
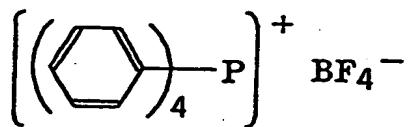
【0102】

【化28】



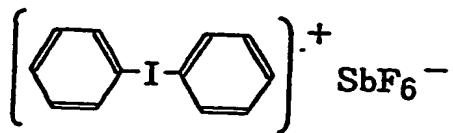
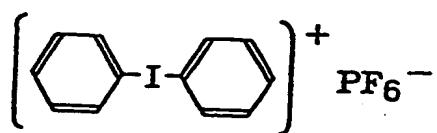
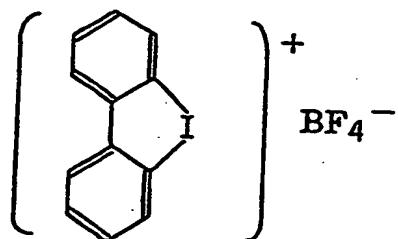
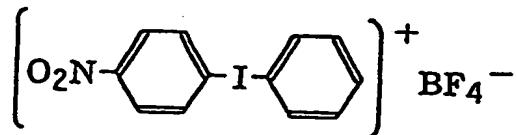
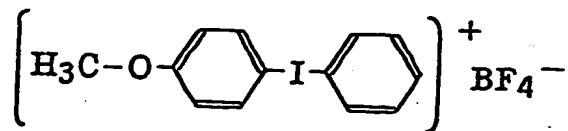
【0103】

【化29】



【0104】

【化30】



【0105】

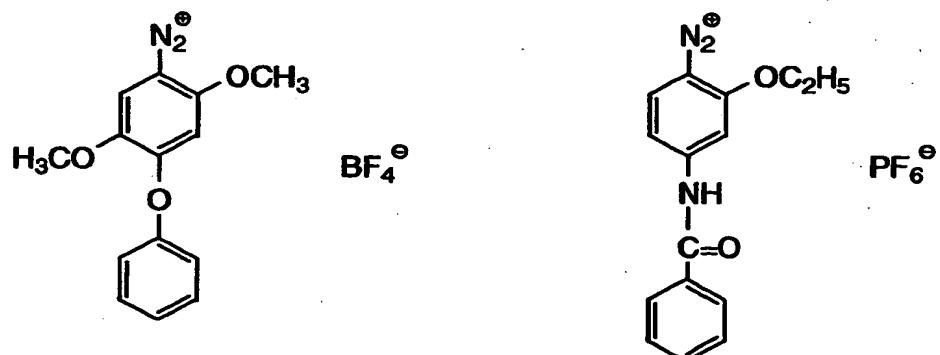
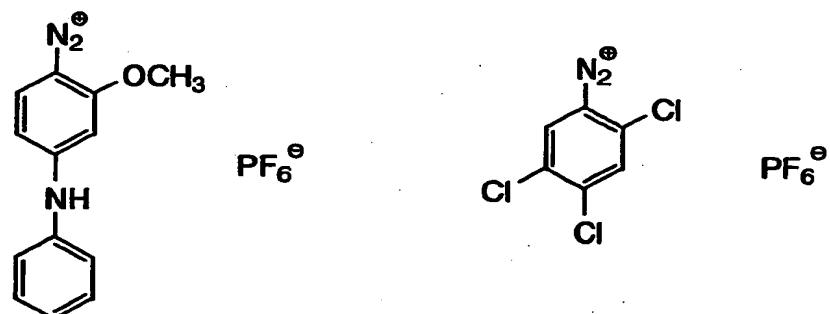
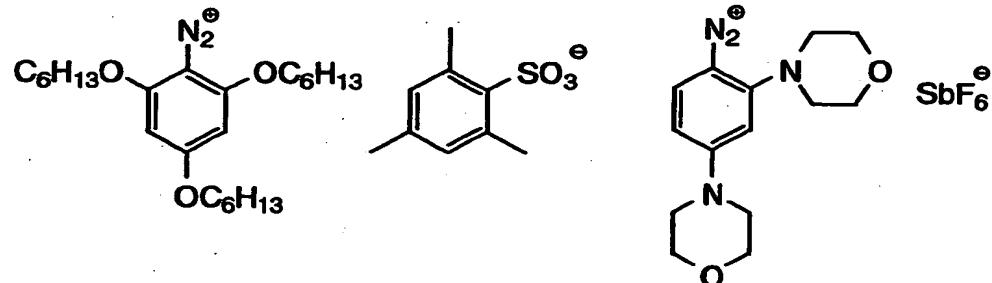
をあげることができる。

さらに以下のジアゾニウム塩もあげることができる。

【0106】

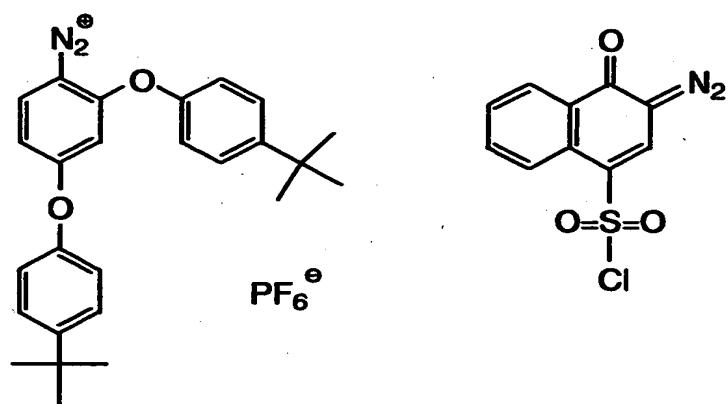
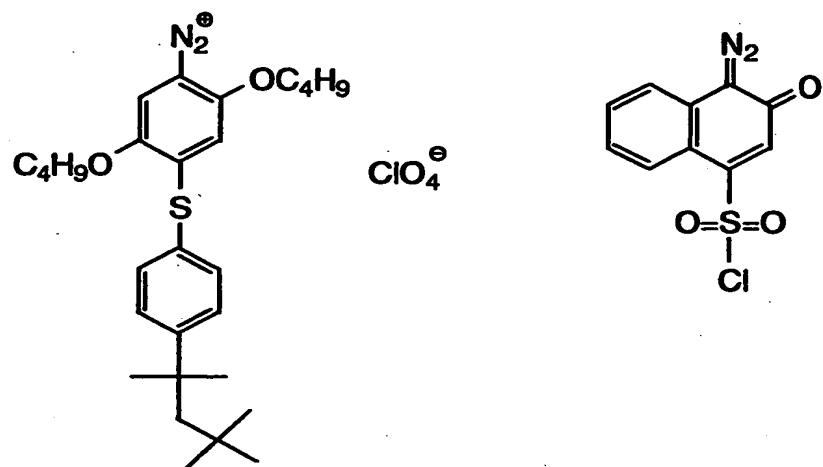
【化31】

(ジアソニウム塩あるいはキノンジアジド)



【0107】

【化32】



【0108】

本発明に使用されるラジカル開始剤の他の例である(c)「有機過酸化物」としては分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンパーオキサイド、メチルシクロヘキサンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1, 1-ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリイブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメ

チルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジターシャリイブチルパーオキサイド、ターシャリイブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス(ターシャリイブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリイブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-キサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ターシャリイブチルパーオキシアセテート、ターシャリイブチルパーオキシピバレート、ターシャリイブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリイブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリイブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3, 3' 4, 4' -テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-(t-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-(t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-(t-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-(クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-(p-イソプロピルグミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等がある。

【0109】

これらの中で、3, 3' 4, 4' -テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-(t-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-(t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-(t-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ-(クミルパ

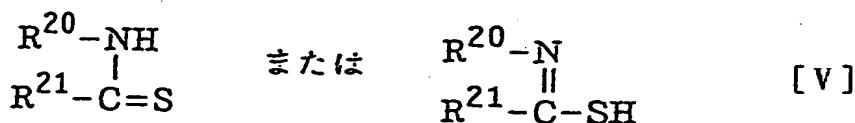
一オキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

【0110】

本発明で使用されるラジカル開始剤としての (d) チオ化合物は、下記一般式 [V] で示される。

【0111】

【化33】



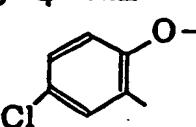
【0112】

(ここで、 R^{20} はアルキル基、アリール基または置換アリール基を示し、 R^{21} は水素原子またはアルキル基を示す。また、 R^{20} と R^{21} は、互いに結合して酸素、硫黄および窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 [V] におけるアルキル基としては炭素原子数1～4個のものが好ましい。またアリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6～10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシキ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 R^{21} は、好ましくは炭素原子数1～4個のアルキル基である。一般式 [V] で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0113】

【表17】

No.	R ²⁰	R ²¹
1	H	H
2	H	CH ₃
3	CH ₃	H
4	CH ₃	CH ₃
5	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
6	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉
7	C ₆ H ₄ Cl	CH ₃
8	C ₆ H ₄ Cl	C ₄ H ₉
9	C ₆ H ₄ -CH ₃	C ₄ H ₉
10	C ₆ H ₄ -OCH ₃	CH ₃
11	C ₆ H ₄ -OCH ₃	C ₂ H ₅
12	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	CH ₃
13	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅
14	C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₂ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₃)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32		

【0114】

本発明に使用されるラジカル開始剤の他の例である (e) ヘキサアリールビイミダゾールとしては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類、例えば2, 2' - ビス (o-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, p-ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (m-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, o' - デクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

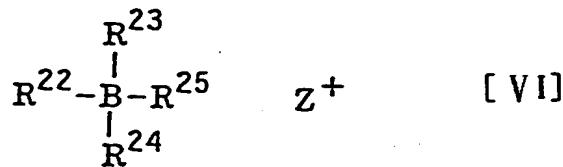
【0115】

本発明で使用されるラジカル開始剤の他の例である (f) ケトオキシムエステルとしては3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンスルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

本発明におけるラジカル開始剤の他の例である (g) ボレート塩の例としては下記一般式 [V I] で表わされる化合物をあげる事ができる。

【0116】

【化34】

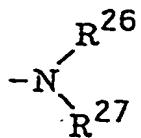


【0117】

(ここで、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は互いに同一でも異なっていてもよく、各々置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアルキニル基、又は置換もしくは非置換の複素環基を示し、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} のうち、少なくとも1つは置換もしくは非置換のアルキル基である。 Z^+ はアルカリ金属カチオンまたは第4級アンモニウムカチオンを示す)。上記 R^{22} ～ R^{25} のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1～18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子(例えば $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好ましくはフェニル基)、ヒドロキシ基、

【0118】

【化35】



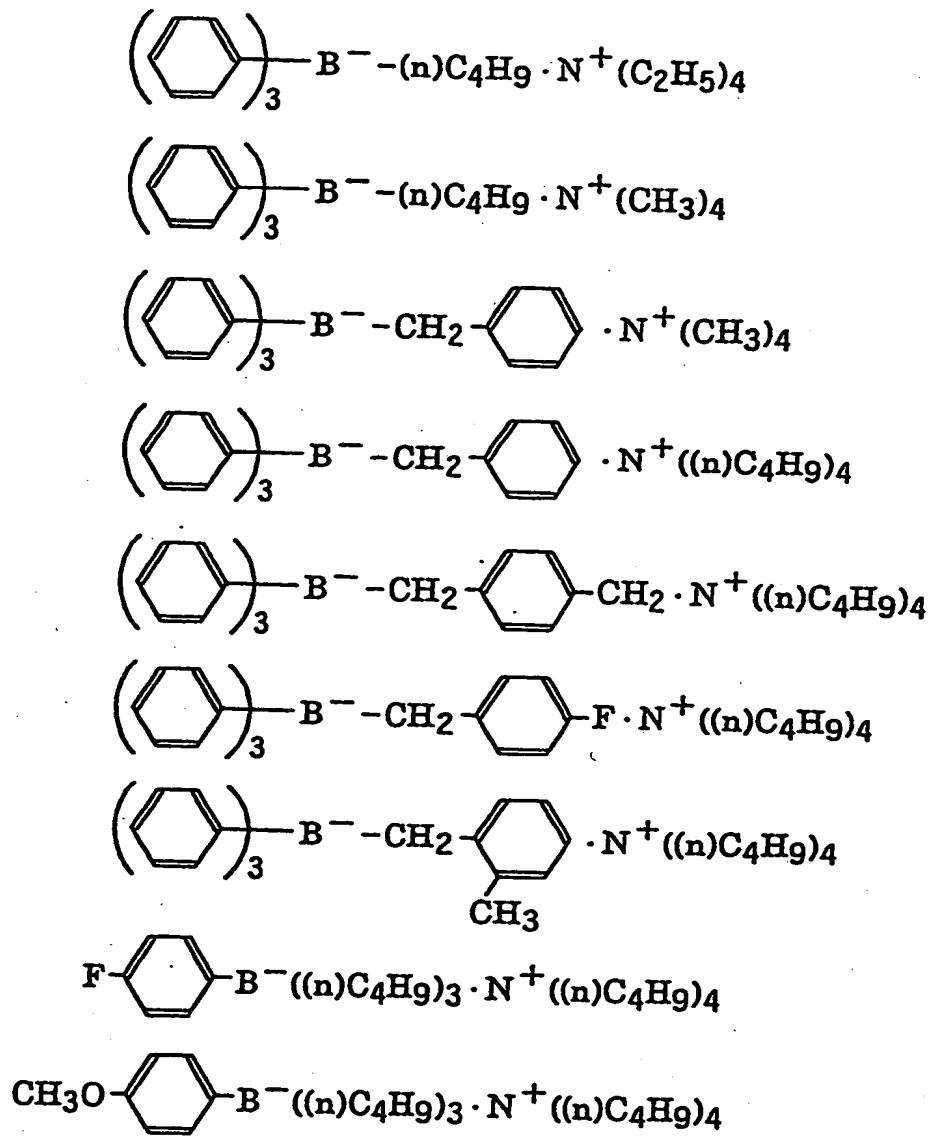
【0119】

(ここで R^{26} 、 R^{27} は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す。)、 $-\text{COOR}^{28}$ (ここで R^{28} は水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す。)、 $-\text{OCOR}^{29}$ 又は $-\text{OR}^{30}$ (ここで R

29、 R^{30} は炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す。)を置換基として有するものが含まれる。上記 $R^{22} \sim R^{25}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $R^{22} \sim R^{25}$ のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ。置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $R^{22} \sim R^{25}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $R^{22} \sim R^{25}$ の複素環基としてはN、SおよびOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式[III]で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物および以下に示すものが挙げられる。

【0120】

【化36】



【0121】

本発明のラジカル開始剤の他の例である (h) アジニウム塩化合物の例としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号ならびに特公昭46-42363号記載のN-O結合を有する化合物群をあげることができる。

【0122】

ラジカル開始剤の他の例である (i) メタロセン化合物の例としては、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41484

号、特開平2-249号、特開平2-4705号記載のチタノセン化合物ならびに、特開平1-304453号、特開平1-152109号記載の鉄-アレーン錯体をあげることができる。

【0123】

上記チタノセン化合物の具体例としては、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジーメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジーメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(メチルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチルピアロイル-アミノ)フェニル]チタン、

【0124】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチルアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルプロピオニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル-(2, 2-ジメチルブタノイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(2, 2-ジメチルブタノイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス

(シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ペンチル- (2, 2-ジメチルブタノイル) アミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ヘキシル) - (2, 2-ジメチルブタノイル) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-メチルブチリルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-メチルペンタノイルアミノ) フェニル] チタン、

【0125】

ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-エチルシクロヘキシルカルボニルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-エチルイソブチリルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-エチルアセチルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (2, 2, 5, 5-テトラメチル-1, 2, 5-アザジシロリジニ-1-イル) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (オクチルスルホンアミド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (4-トリルスルホンアミド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (4-ドデシルフェニルスルホニルアミド) フェニル] チタン、

【0126】

ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (4- (1-ペンチルヘプチル) フェニルスルホニルアミド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (エチルスルホニルアミド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- ((4-ブロモフェニル) -スルホニルアミド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (2-ナフチルスルホニルアミド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (ヘキサデシルスルホニルアミド) フェニル] チタン、ピス (

シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-メチル- (4-ドデシルフェニル) スルホニルアミド) フェニル] チタン、

【0127】

ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-メチル-4- (1-ペンチルヘプチル) フェニル) スルホニルアミド] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ヘキシル- (4-トリル) -スルホニルアミド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (ピロリジン-2, 5-ジオニ-1-イル) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (3, 4-ジメチル-3-ピロリジン-2, 5-ジオニ-1-イル) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (フタルイミド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-イソブトキシカルボニルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (エトキシカルボニルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- ((2-クロロエトキシ) -カルボニルアミノ) フェニル] チタン、

【0128】

ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (フェノキシカルボニルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (3-フェニルチオウレイド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (3-ブチルチオウレイド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (3-ブチルウレイド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (3-ブチルウレイド) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (N, N-ジアセチルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3- (3, 3-ジメチルウレイド) フェニル] チタン、

【0129】

ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(アセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(ブチリルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(デカノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(オクタデカノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(イソブチリルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(2-エチルヘキサノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(2-メチルブタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(ピバロイルアミノ)フェニル]チタン

【0130】

ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(2,2-ジメチルブタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(2-エチル-2-メチルヘプタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(シクロヘキシルカルボニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(2,2-ジメチル-3-クロロプロパノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(3-フェニルプロパノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(2-クロロメチル-2-メチル-3-クロロプロパノイルアミノ)フェニル]チタン、

【0131】

ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(3,4-キシロイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(4-エチルベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(2,4,6-メシチルカルボニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[

2, 6-ジフルオロ-3- (ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3-フェニルプロピル) ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3-エチルヘプチル) -2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ] フェニルチタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-イソブチル- (4-トルイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-イソブチルベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、

【0132】

ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-シクロヘキシリメチルピバロイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (オクソラニ-2-イルメチル) ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3-エチルヘプチル) -2, 2-ジメチルブタノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3-フェニルプロピル- (4-トルイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (オクソラニ-2-イルメチル) - (4-トルイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (4-トルイルメチル) ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、

【0133】

ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (4-トルイルメチル) - (4-トルイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ブチルベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ブチル- (4-トルイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ヘキシル- (4-トルイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (2, 4-ジメチルペンチル) -2, 2-ジメチル

ブタノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (2, 4-ジメチルペンチル) -2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) フェニル] チタン、

【0134】

ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- ((4-トルイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) フェニル] チタン、
 ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (2, 2-ジメチル-3-エトキシプロパノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (2, 2-ジメチル-3-アリルオキシプロパノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (N-アリルアセチルアミノ) フェニル] チタン、
 ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (2-エチルブタノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (N-シクロヘキシルメチルベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、

【0135】

ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (N-シクロヘキシルメチル- (4-トルイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (N- (2-エチルヘキシル) ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (N-イソプロピルベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、
 ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (N- (3-フェニルプロピル) -2, 2-ジメチルペンタノイル) アミノ) フェニル] チタン、
 ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (N-ヘキシルベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (N-シクロヘキシルメチル-2, 2-ジメチルペンタノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロ펜타ジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロー-3- (N-ブチルベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、

【0136】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-(2-エチルヘキシル)-2,2-ジメチルペンタノイル)アミノ)フェニル]チタン、
 ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-ヘキシル-2,2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-イソプロピル-2,2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-(3-フェニルプロピル)ピバロイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-ブチル-2,2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-(2-メトキシエチル)ベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、

【0137】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-ベンジルベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-ベンジル-(4-トルイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-(2-メトキシエチル)-(4-トルイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-(4-メチルフェニルメチル)-2,2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-(2-メトキシエチル)-2,2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-シクロヘキシルメチル-(2-エチル-2-メチルヘプタノイル)アミノ)フェニル]チタン

【0138】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-ブチル-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロー-3-(N-ヘキシル-(2-エチル-2-メ

チルブタノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-シクロヘキシル-2, 2-ジメチルペンタノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-(オクソラニ-2-イルメチル)-2, 2-ジメチルペンタノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-シクロヘキシル-(4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-シクロヘキシル-(2-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (3, 3-ジメチル-2-アゼチジノニ-1-イル) フェニル] チタン、

【0139】

ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-イソシアナトフェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-エチル-(4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ヘキシル-(4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ブチル-(4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-イソブチル-(4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ブチル-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、

【0140】

ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-(3-フェニルプロパノイル)-2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-シクロヘキシルメチル-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-イソブチル-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノ

イル) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(2-クロロメチル-2-メチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(ブチルチオカルボニルアミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(フェニルチオカルボニルアミノ) フェニル] チタン、

【0141】

ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-イソシアナトフェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル-(4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソブチル-(4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3-フェニルプロパノイル)-2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、

【0142】

ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシルメチル-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソブチル-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(2-クロロメチル-2-メチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(ブチルチオカルボニルアミノ) フェニル] チタン、ビス(シクロペンタジエ

ニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(フェニルチオカルボニルアミノ) フェニル] チタン、ピス (メチルシクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-2, 2-ジメチルブタノイル) アミノ) フェニル] チタン、

【0143】

ピス (メチルシクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) フェニル] チタン、ピス (メチルシクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルアセチルアミノ) フェニル] チタン、ピス (メチルシクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルプロピオニルアミノ) フェニル] チタン、ピス (トリメチルシリルペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-2, 2-ジメチルプロパノイルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-(2-メトキシエチル)-トリメチルシリルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチルヘキシルジメチルシリルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル-(1, 1, 2, -トリメチルプロピル) ジメチルシリルアミノ) フェニル] チタン、

【0144】

ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(3-エトキシメチル-3-メチル-2-アゼチオジノニ-1-イル) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(3-アリルオキシメチル-3-メチル-2-アゼチジノニ-1-イル) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(3-クロロメチル-3-メチル-2-アゼチジノニ-1-イル) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ベンジル-2, 2-ジメチルプロパノイルアミノ) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオロ-3-(5, 5-ジメチル-2-ピロリジノニ-1-イル) フェニル] チタン、ピス (シクロペンタジエニル) ピス [2, 6-ジフルオ

ロ-3- (6, 6-ジフェニル-2-ピペリジノニ-1-イル) フェニル] チタン、

【0145】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(2, 3-ジヒドロ-1, 2-ベンジソチアゾロ-3-オン(1, 1-ジオキシド)-2-イル)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(2-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソプロピル-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(4-メチルフェニルメチル)-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(4-メチルフェニルメチル)-(2-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、

【0146】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ベンジル-2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(2-エチルヘキシル)-4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3-オキサヘプチル)ベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3, 6-ジオキサデシル)ベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチルスルホニル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(トリフルオロアセチルアミノ)フェニル]チタン、

【0147】

ビス（シクロペンタジエニル）ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-（2-クロロベンゾイル）アミノ〕フェニル〕チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-（4-クロロベンゾイル）アミノ〕フェニル〕チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-（N-（3, 6-ジオキサデシル）-2, 2-ジメチルペントノイルアミノ〕フェニル〕チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-（N-（3, 7-ジメチル-7-メトキシオクチル）ベンゾイルアミノ〕フェニル〕チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-（N-シクロヘキシルベンゾイルアミノ〕フェニル〕チタン、等を挙げることができる。

【0148】

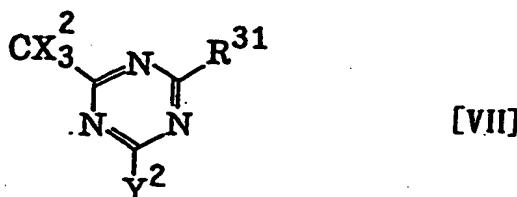
ラジカル開始剤の他の例である（j）活性エステル化合物の例としては特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類をあげることができる。

【0149】

ラジカル開始剤の一例である（k）炭素ハロゲン結合を有する化合物の好ましい例としては、下記一般式〔VII〕から〔XIII〕のものを挙げることができる。

【0150】

【化37】

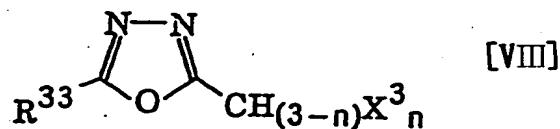


【0151】

（式中、 X^2 はハロゲン原子を表わす。 Y^2 は $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^3$ 、 $-NR^{32}$ 、 $-OR^{32}$ を表わす。ここで R^{32} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また R^{31} は $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基、を表わす。）で表わされる化合物。

【0152】

【化38】



【0153】

(ただし、R³³は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシル基、ニトロ基又はシアノ基であり、X³はハロゲン原子であり、nは1～3の整数である。)で表わされる化合物。

【0154】

【化39】

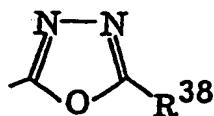
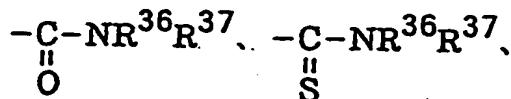


【0155】

(ただし、R³⁴は、アリール基又は置換アリール基であり、R³⁵は

【0156】

【化40】



【0157】

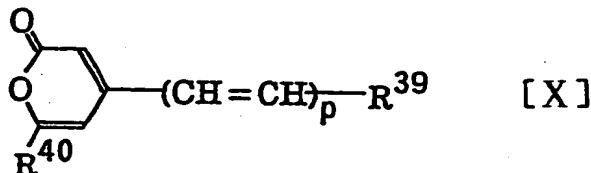
又はハロゲンであり、Z²は-C(=O)-、-C(=S)-又は-SO₂-であり、R³⁶、R³⁷はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、R³⁸は一般式 [VII] 中のR³²と

同

じであり、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2である。) で表わされる化合物。

【0158】

【化41】

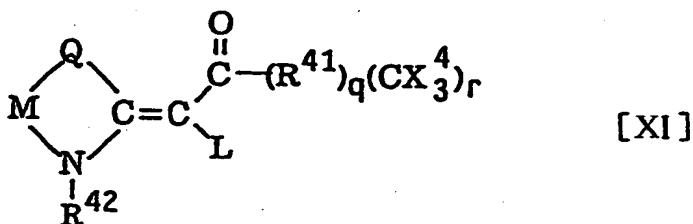


【0159】

ただし、式中、 R^{39} は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、 R^{40} は炭素原子1～3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 p は1、2又は3である。

【0160】

【化42】



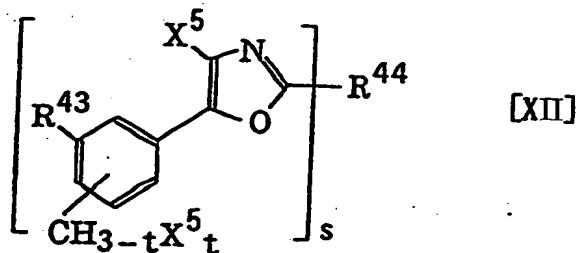
【0161】

(ただし、Lは水素原子又は式： $CO - (R^{41})_q (C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、Qはイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1, 2-イレン基、1, 2-フェニレン基又はN-R基であり、Mは置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1, 2-アリーレン基であり、 R^{42} はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアルキル基であり、 R^{41} は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素またはヨウ素原子であり、 $q = 0$ 及び $r = 1$ であるか又は $q = 1$ 及び $r = 1$ 又は2である。) で

表わされる、トリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物

【0162】

【化43】

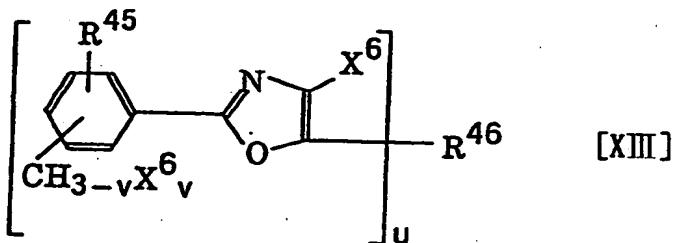


【0163】

(ただし、X⁵はハロゲン原子であり、tは1～3の整数であり、sは1～4の整数であり、R⁴³は水素原子又はCH_{3-t}X_{5t}基であり、R⁴⁴はs価の置換されてもよい不飽和有機基である)で表わされる、4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

【0164】

【化44】



【0165】

(ただし、X⁶はハロゲン原子であり、vは1～3の整数であり、uは1～4の整数であり、R⁴⁵は水素原子又はCH_{3-v}X_{6v}基であり、R⁴⁶はu価の置換されてもよい不飽和有機基である。)で表わされる、2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

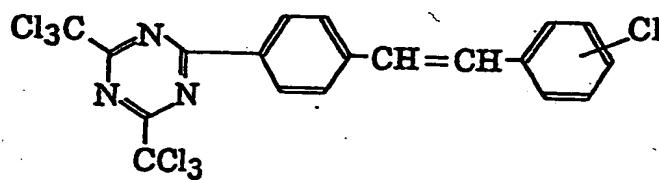
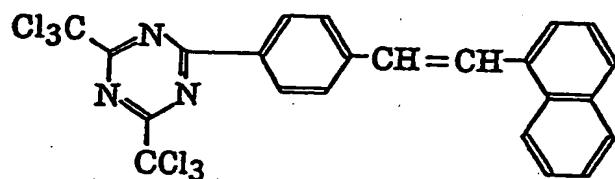
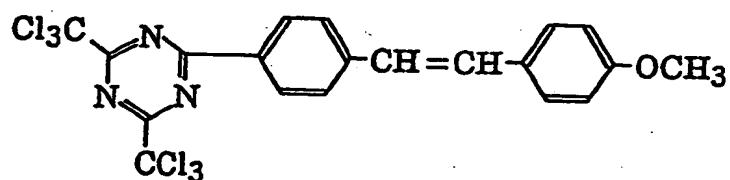
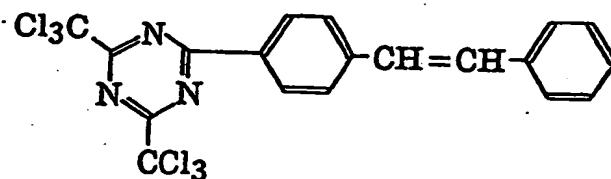
【0166】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、たとえば、

若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、たとえば、2-フェニル4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英國特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン)、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、獨国特許3337024号明細書記載の化合物、たとえば、

【0167】

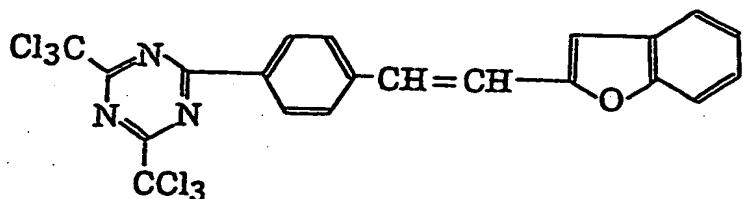
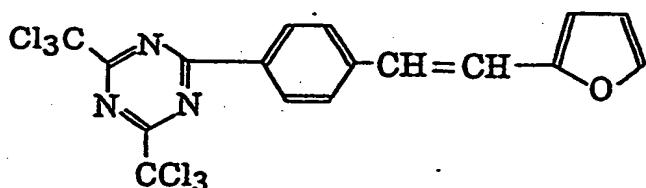
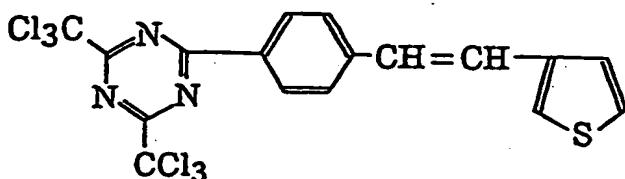
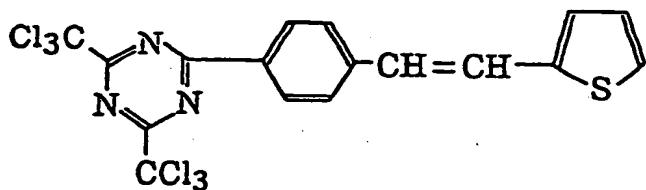
【化45】



等やその他

【0168】

【化46】

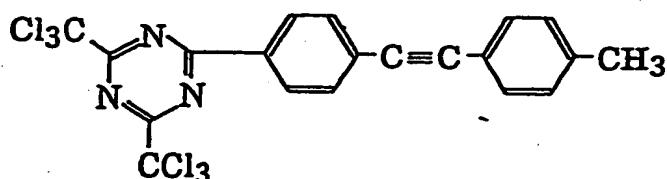
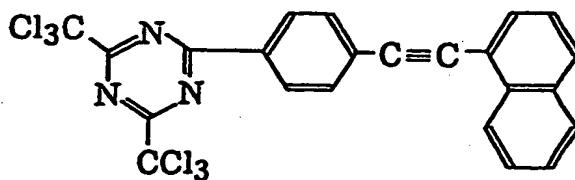
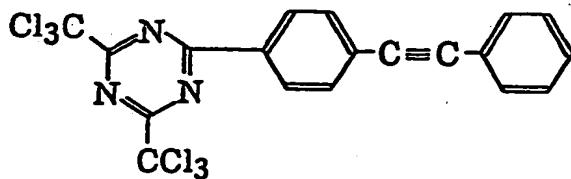


【0169】

等を挙げることができる。また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、たとえば2-メチル-4, 6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。さらに特開昭62-58241号記載の化合物、たとえば、

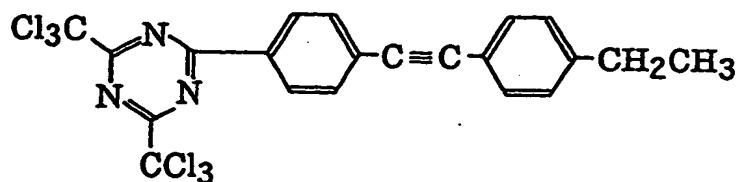
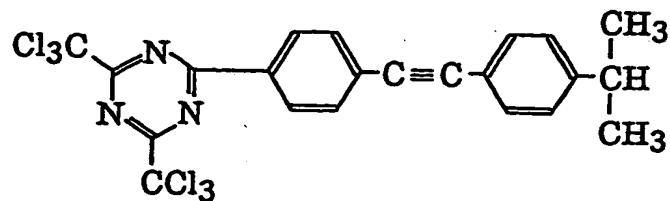
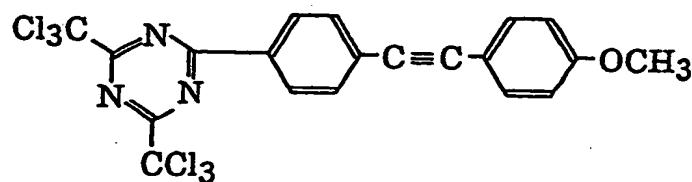
【0170】

【化47】



【0171】

【化48】

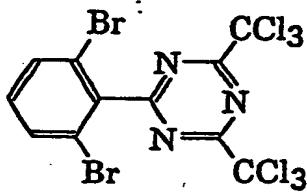
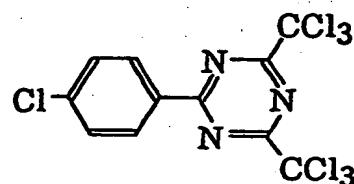
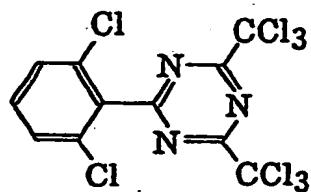
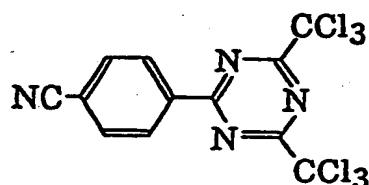
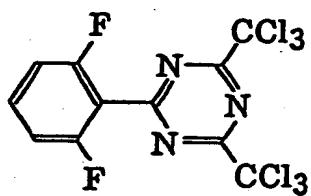
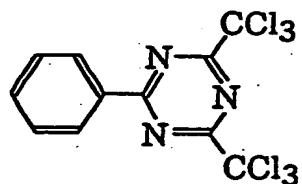
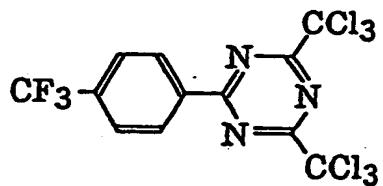


【0172】

等を挙げることができる。更に特開平5-281728号記載の化合物、例えば

【0173】

【化49】

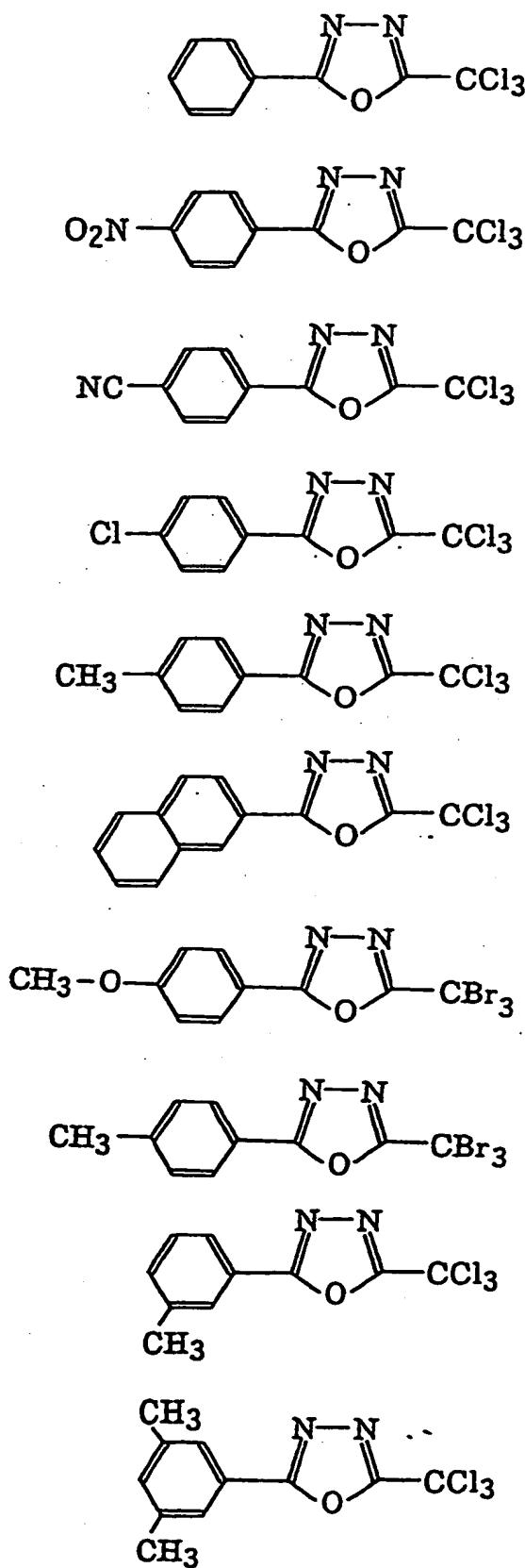


【0174】

等を挙げることができる。あるいはさらにM. P. Hutt、E. F. ElslagerおよびL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic chemistry」第7巻(No. 3)、第511頁以降(1970年)に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群

【0175】

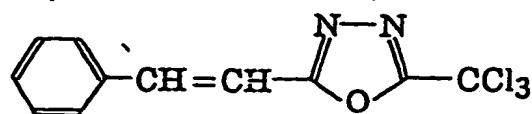
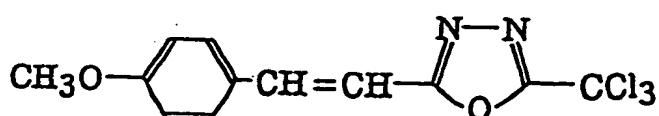
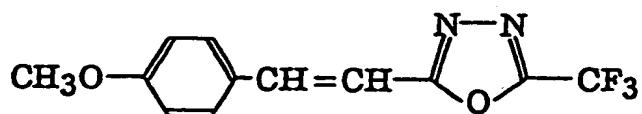
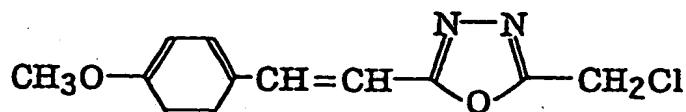
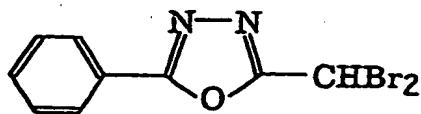
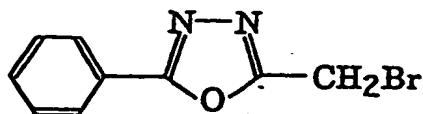
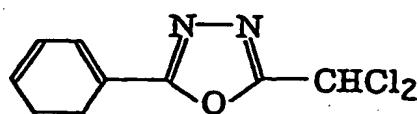
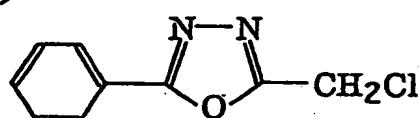
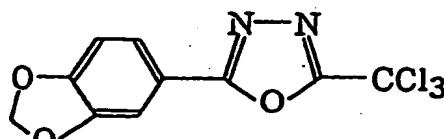
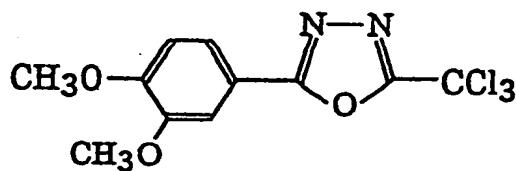
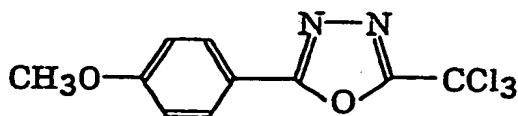
【化50】



特2001-063824

【0176】

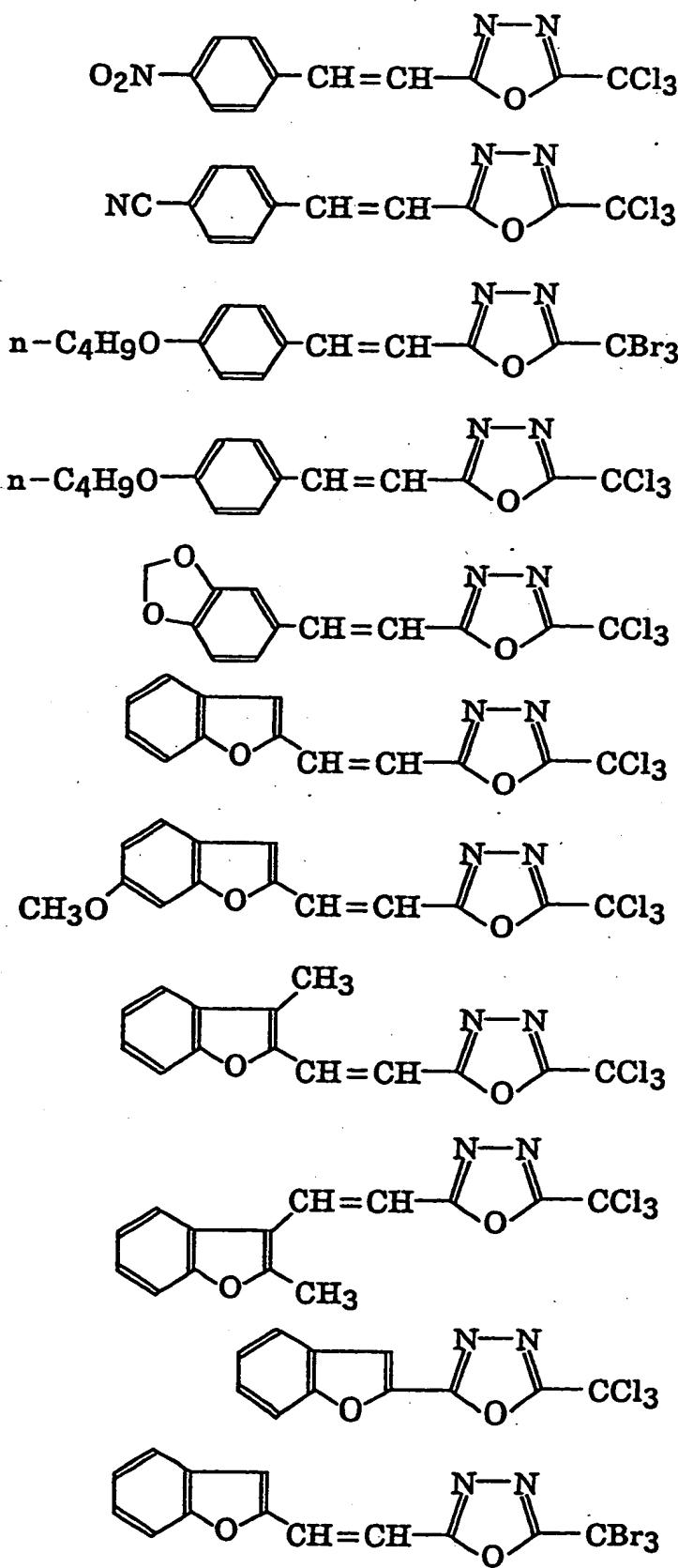
【化51】



特2001-063824

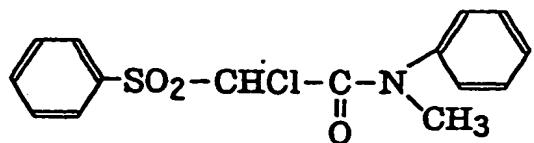
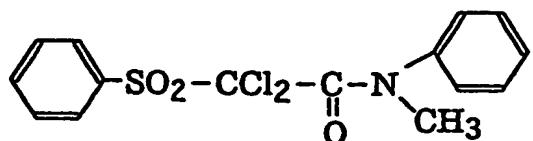
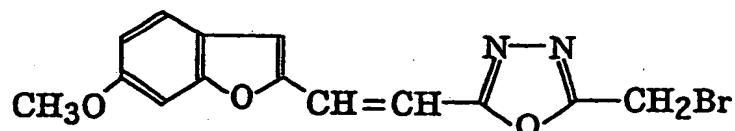
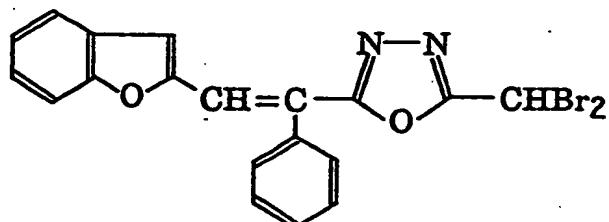
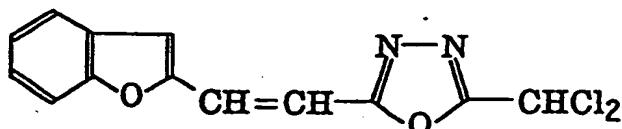
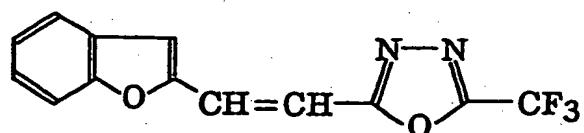
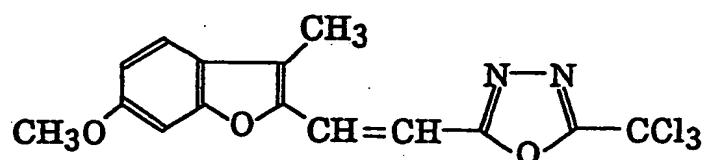
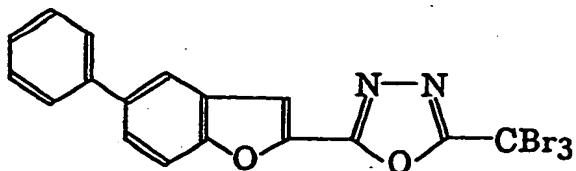
【0177】

【化52】



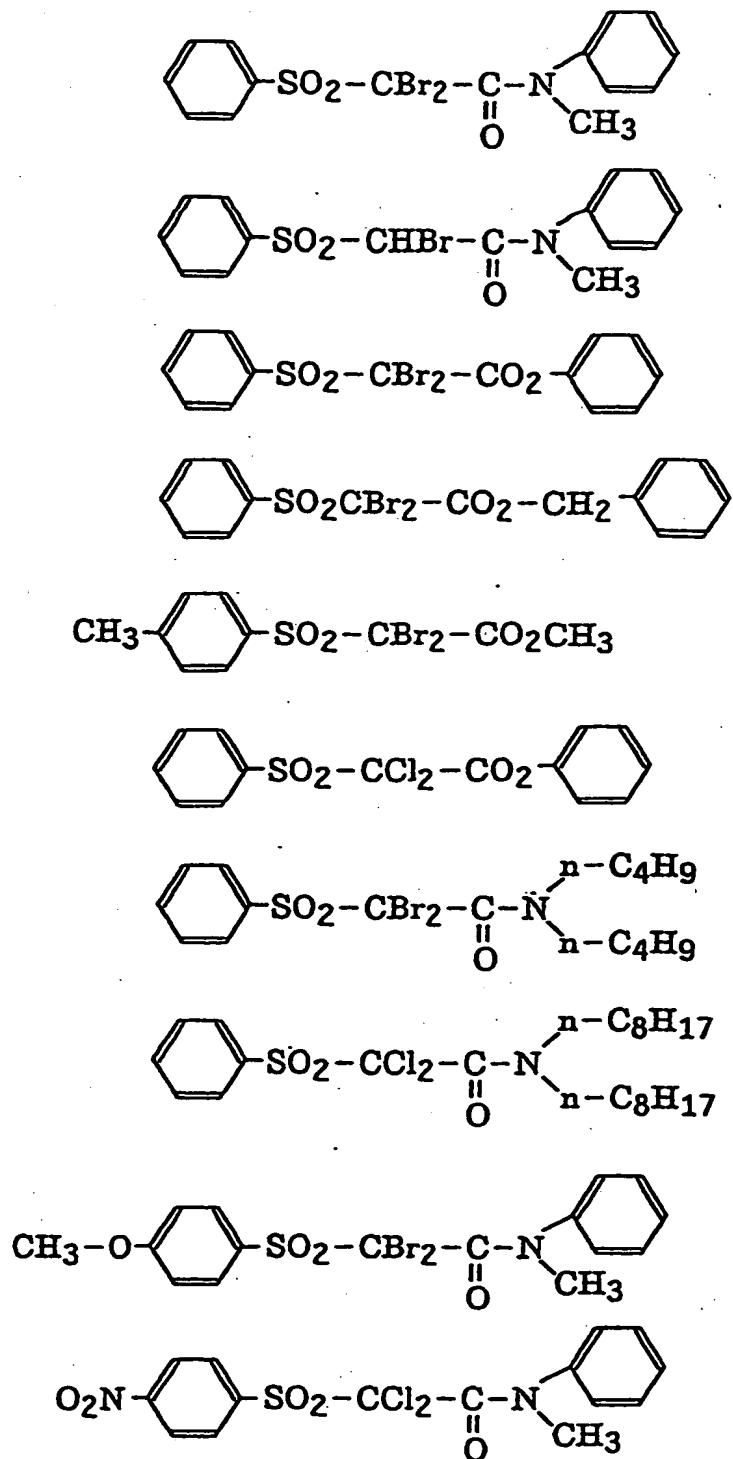
[0178]

【化 5 3】



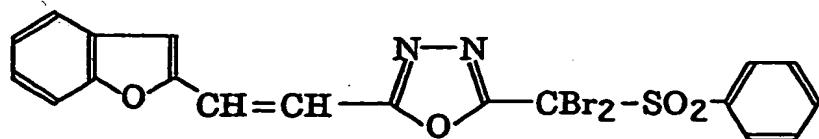
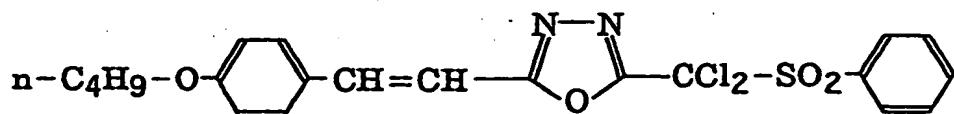
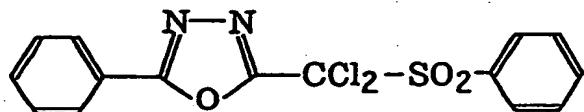
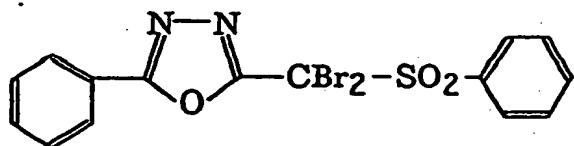
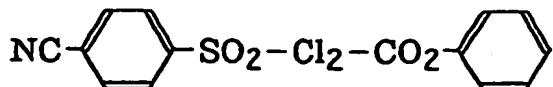
[0179]

【化54】



[0180]

【化55】

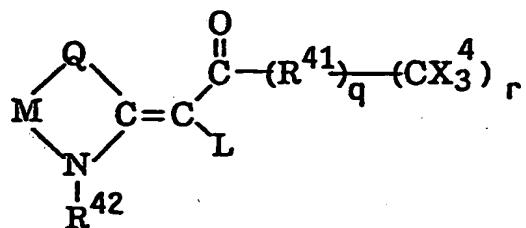


【0181】

あるいは、ドイツ特許第2641100号に記載されているような化合物、例えば、4-(4-メトキシースチリル)-6-(3,3,3-トリクロルプロペニル)-2-ピロンおよび4-(3,4,5-トリメトキシースチリル)-6-トリクロルメチル-2-ピロン、あるいはドイツ特許第3333450号に記載されている化合物、例えば、

【0182】

【化56】



【0183】

式中、R⁴¹はベンゼン環を、R⁴²はアルキル基、アラルキル基またはアルコキシアルキル基を表す。

【0184】

【表18】

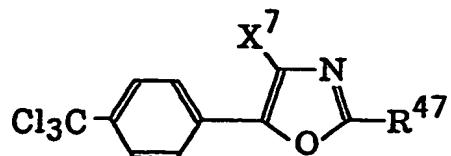
	R ⁴²	M	L	q	(CX ⁴ ₃) _r
1	C ₂ H ₅	1,2-フェニレン	H	1	4-CCl ₃
2	CH ₂ C ₆ H ₅	1,2-フェニレン	H	1	4-CCl ₃
3	C ₂ H ₅	1,2-フェニレン	H	1	3-CCl ₃
4	C ₂ H ₅	1,2-フェニレン	H	1	4-CF ₃
5	C ₂ H ₅	5-CH ₃ -1,2フェニレン	H	0	CCl ₃
6	CH ₂ C ₆ H ₅	1,2-フェニレン	H	0	CCl ₃
7	C ₂ H ₄ OCH ₃	1,2-フェニレン	H	1	4-CCl ₃

【0185】

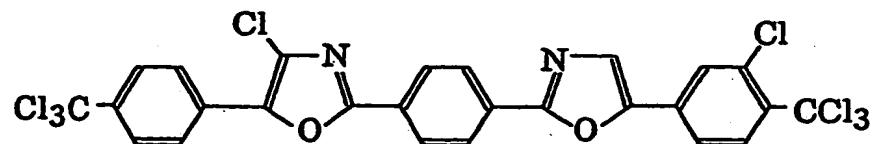
あるいはドイツ特許第3021590号に記載の化合物群、

【0186】

【化57】

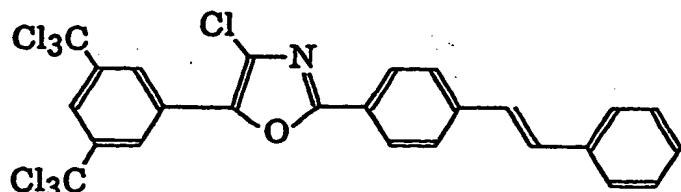


	R ⁴⁷	X ⁷
1		Cl
2		Cl
3		Cl



【0187】

【化58】

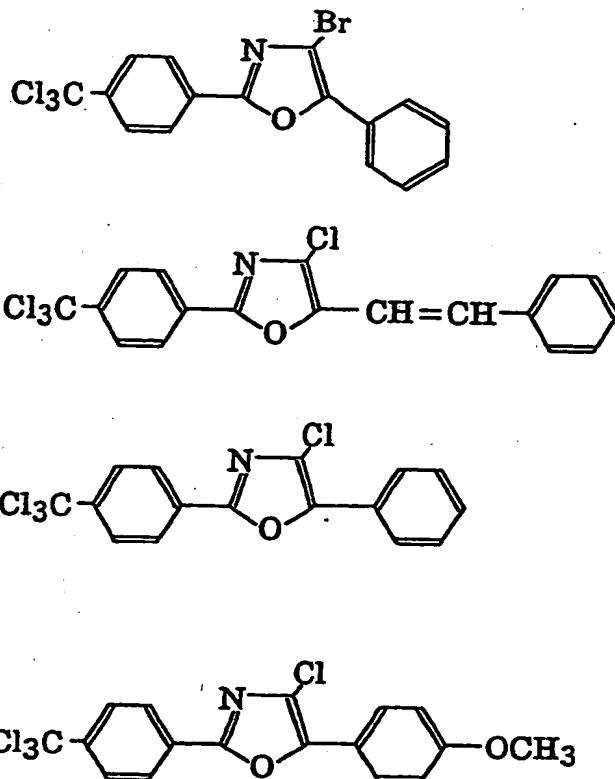


【0188】

あるいはドイツ特許第3021599号に記載の化合物群例えば、

【0189】

【化59】



【0190】

を挙げることができる。

本発明におけるラジカル開始剤は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

【0191】

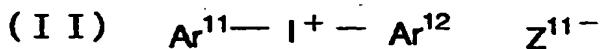
ラジカル開始剤は、熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進させる化合物を指す。本発明に係るラジカル開始剤としては、上記のように、公知のラジカル開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを選択して使用することができる。これらの中で更に好ましいラジカル開始剤としては、例えば、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジド化合物、メタロセン化合物等が挙げられるが、以下に述べるオニウム塩が高感度であり、最も好ましい。

本発明において好適に用いられるオニウム塩としては、ジアゾニウム塩、ヨー

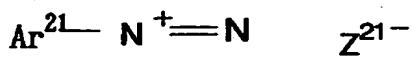
ドニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられ、なかでも、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩等が好ましく挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (II) ~ (IV) で表されるオニウム塩である。

【0192】

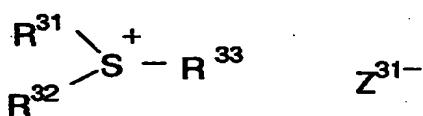
【化60】



(I\ I\ I)



(I\ V)



【0193】

式 (II) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

式 (III) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、

炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。Z²¹⁻は、Z¹¹⁻と同義の対イオンを表す。

式(IV)中、R³¹、R³²及びR³³は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。Z³¹⁻は、Z¹¹⁻と同義の対イオンを表す。

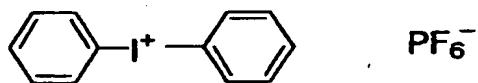
【0194】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(II)で示されるオニウム塩([OI-1]～[OI-10])、一般式(III)で示されるオニウム塩([ON-1]～[ON-5])、及び一般式(IV)で示されるオニウム塩([OS-1]～[OS-6])の具体例を以下に挙げるが、本発明に用いられるオニウム塩は、これらに限定されるものではない。

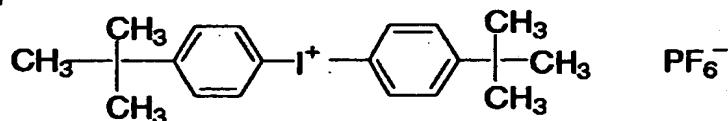
【0195】

【化61】

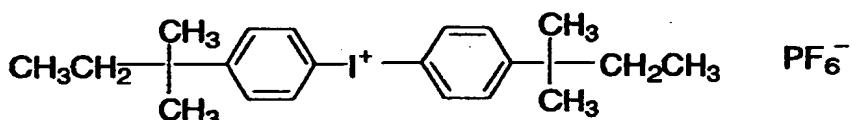
[OI-1]



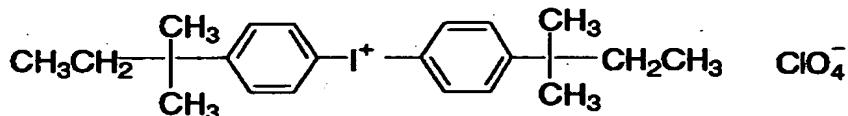
[OI-2]



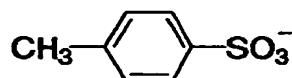
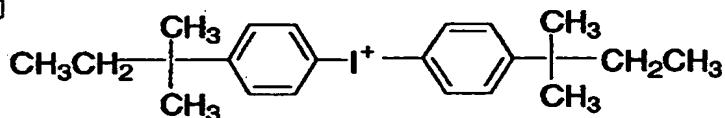
[OI-3]



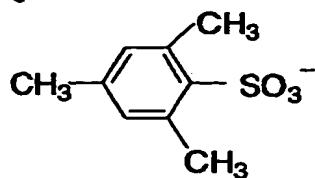
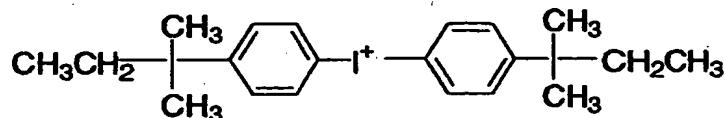
[OI-4]



[OI-5]



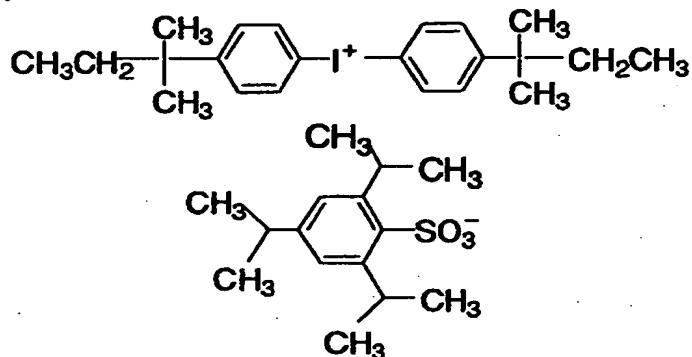
[OI-6]



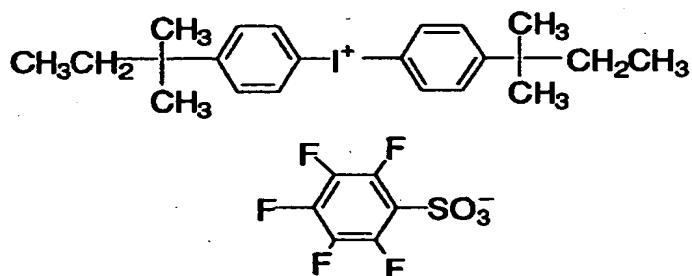
[0196]

【化62】

[OI-7]



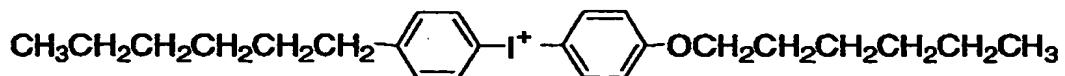
[OI-8]



[OI-9]



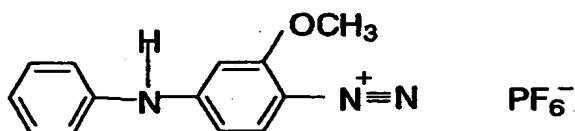
[OI-10]



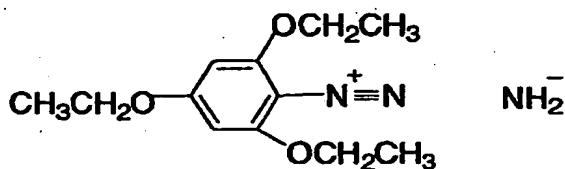
[O197]

【化63】

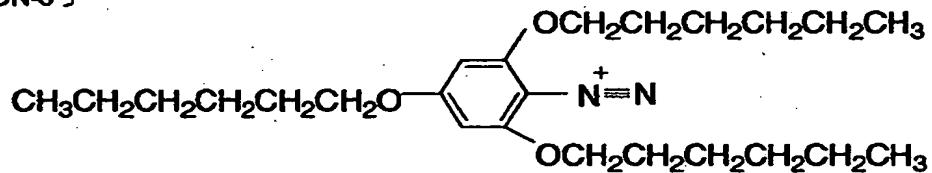
[ON-1]



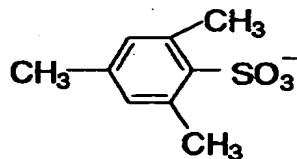
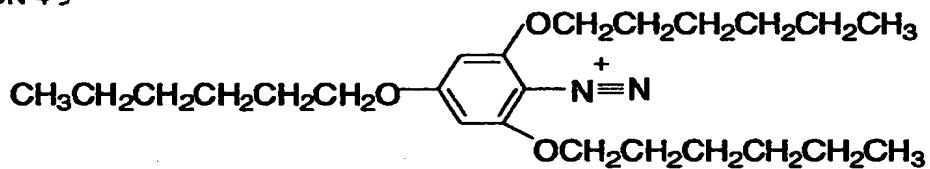
[ON-2]



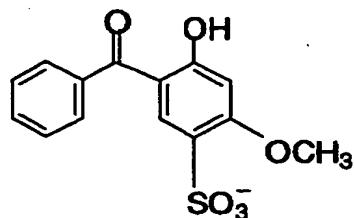
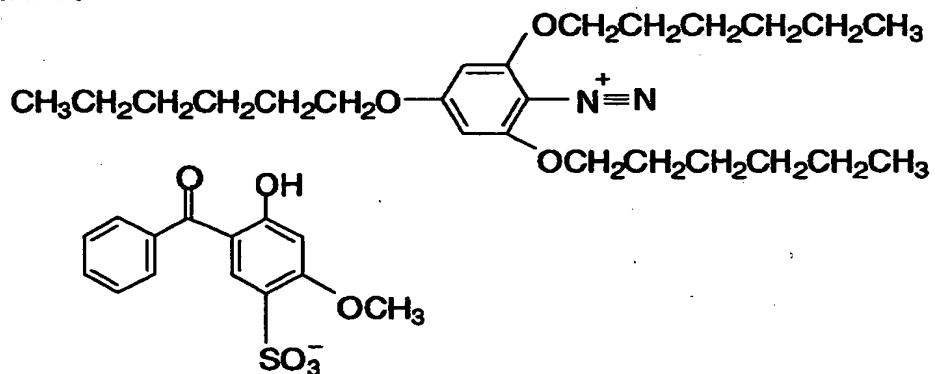
[ON-3]



[ON-4]



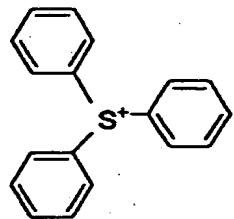
[ON-5]



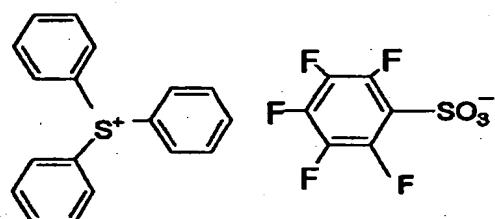
【0198】

【化64】

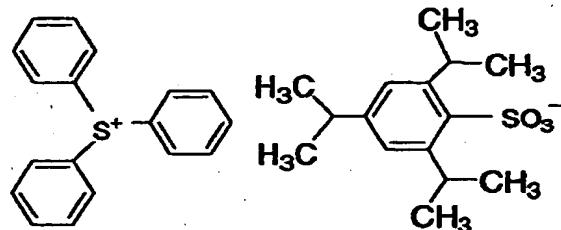
[OS-1]



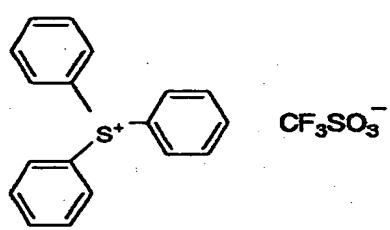
[OS-2]



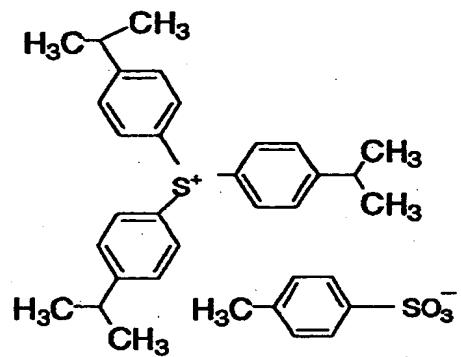
[OS-3]



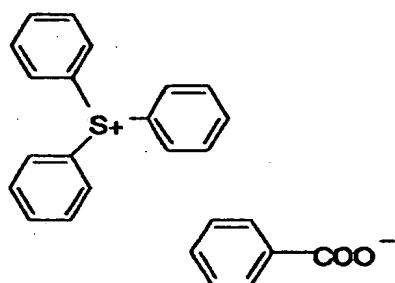
[OS-4]



[OS-5]



[OS-6]



【0199】

本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0200】

これらのオニウム塩は、画像記録材料全固形分に対し0.1~50重量%、好ましくは0.5~30重量%、特に好ましくは1~20重量%の割合で画像記録

材料中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。またこれらのオニウム塩は微粒子またはマイクロカプセル内に含有しても良い。この場合非水溶性のオニウム塩が好ましく、微粒子またはマイクロカプセル内に含有しない場合は、水溶性のオニウム塩が使用できる。

【0201】

〈赤外線吸収色素〉

次に、増感色素として特に以下の赤外線吸収色素（染料或いは顔料）も好適に使用される。

好ましい前記染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、英国特許434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0202】

また、米国特許第5,156,938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、さらに、米国特許第3,881,924号明細書に記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）公報に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載のピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や、特公平5-13514号、同5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0203】

また、米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料、EP916513A2号明細書に記載のフタロシアニン系染料も好ましい染料として挙げることができる。

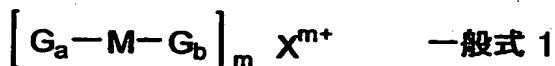
【0204】

さらに、特願平10-79912号公報に記載のアニオン性赤外線吸収色素も

好適に使用することができる。アニオン性赤外線吸収色素とは、実質的に赤外線を吸収する色素の母核にカチオン構造がなく、アニオン構造を有するものを示す。例えば、(c1) アニオン性金属錯体、(c2) アニオン性カーボンブラック、(c3) アニオン性フタロシアニン、さらに(c4) 下記一般式1で表される化合物などが挙げられる。これらのアニオン性赤外線吸収色素の対カチオンは、プロトンを含む一価の陽イオン、あるいは多価の陽イオンである。

【0205】

【化65】



【0206】

ここで、(c1) アニオン性金属錯体とは、実質的に光を吸収する錯体部の中心金属および配位子全体でアニオンとなるものを示す。

【0207】

(c2) アニオン性カーボンブラックは、置換基としてスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸基等のアニオン基が結合しているカーボンブラックが挙げられる。これらの基をカーボンブラックに導入するには、カーボンブラック便覧第三版(カーボンブラック協会編、1995年4月5日、カーボンブラック協会発行)第12頁に記載されるように、所定の酸でカーボンブラックを酸化する等の手段をとればよい。

【0208】

(c3) アニオン性フタロシアニンは、フタロシアニン骨格に、置換基として、先に(c2)の説明において挙げたアニオン基が結合し、全体としてアニオンとなっているものを示す。

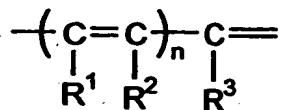
【0209】

次に、前記(c4)一般式1で表される化合物について、詳細に説明する。前

記一般式6中、 G_a^- はアニオン性置換基を表し、 G_b は中性の置換基を表す。 X^m は、プロトンを含む1～m価のカチオンを表し、mは1ないし6の整数を表す。Mは共役鎖を表し、この共役鎖Mは置換基や環構造を有していてもよい。共役鎖Mは、下記式で表すことができる。

【0210】

【化66】



【0211】

前記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基を表し、これらは互いに連結して環構造を形成してもよい。nは、1～8の整数を表す。

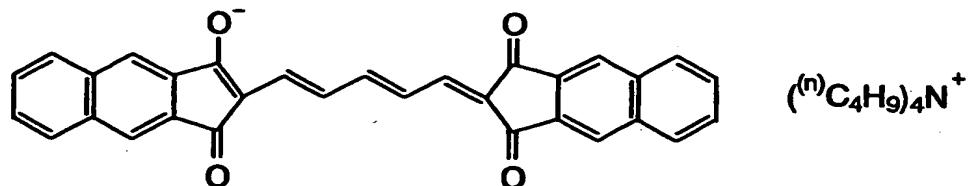
【0212】

前記一般式1で表されるアニオン性赤外線吸収色素のうち、以下のA-1～A-5のものが、好ましく用いられる。

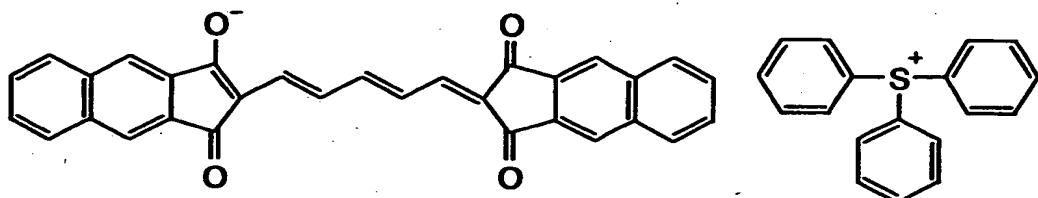
【0213】

【化67】

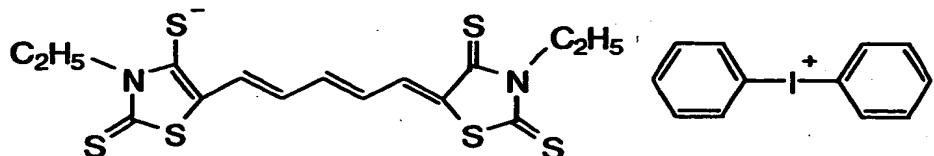
A-1



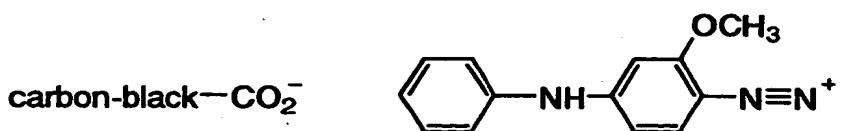
A-2



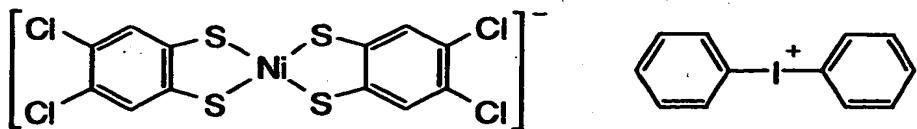
A-3



A-4



A-5



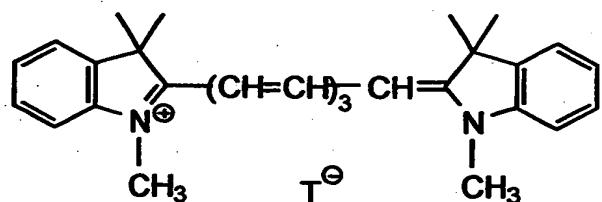
【0214】

また、以下のCA-1～CA-4に示すカチオン性赤外線吸収色素も好ましく使用できる。

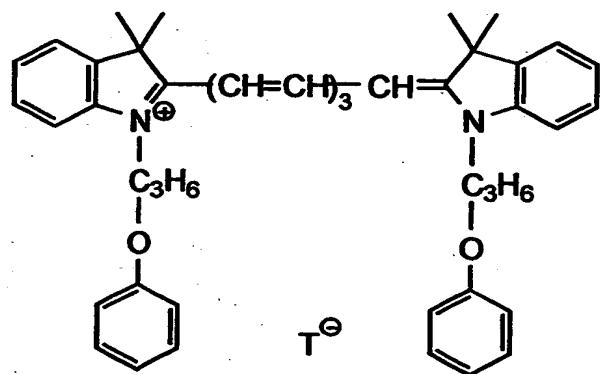
【0215】

【化68】

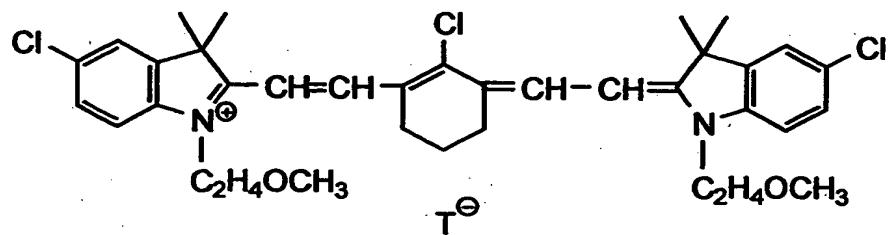
CA-1



CA-2



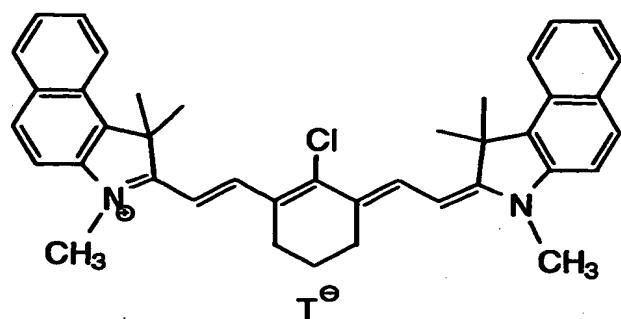
CA-3



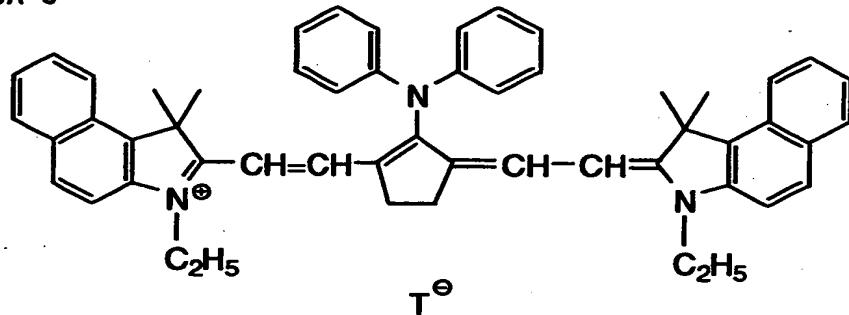
【0216】

【化69】

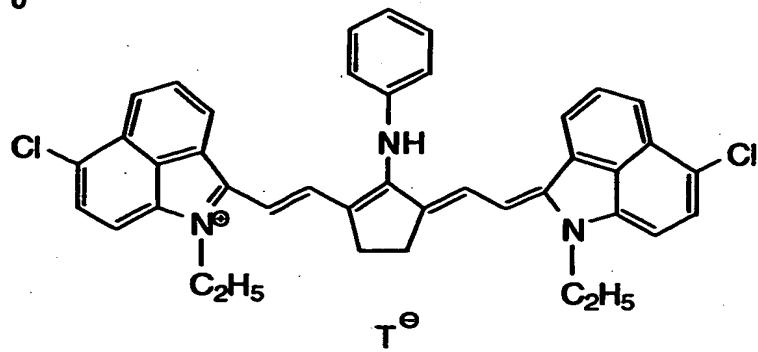
CA-4



CA-5



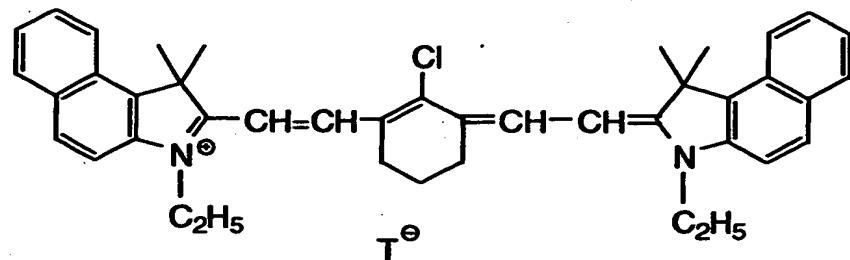
CA-6



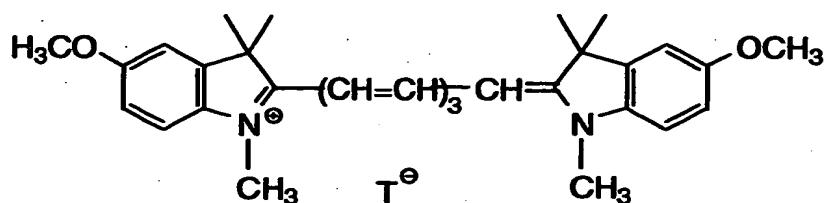
【0217】

【化70】

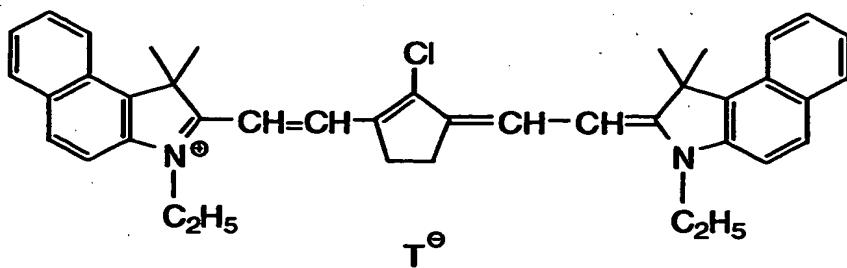
CA-7



CA-8



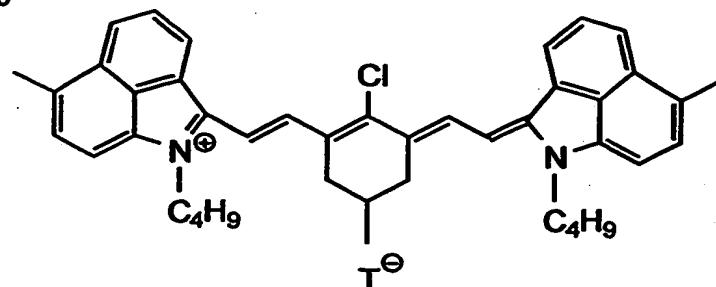
CA-9



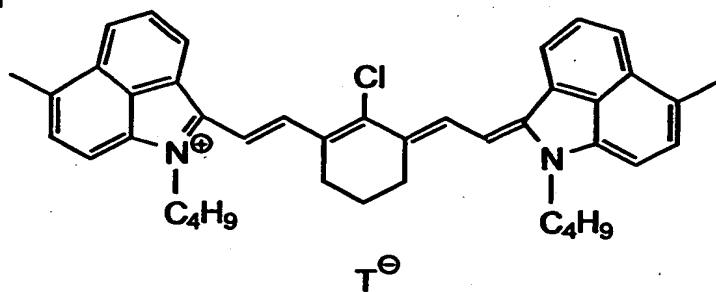
【0218】

【化71】

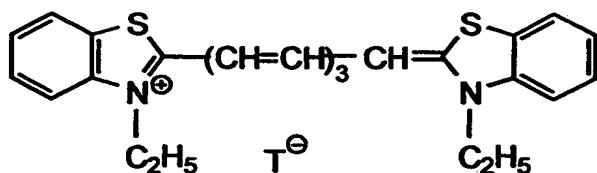
CA-10



CA-11



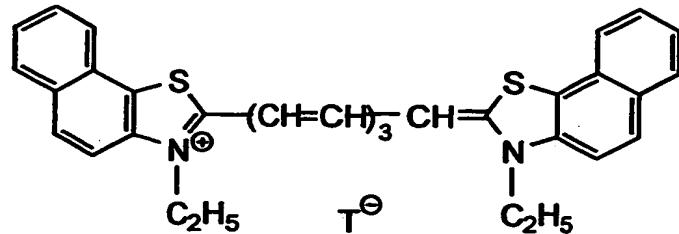
CA-12



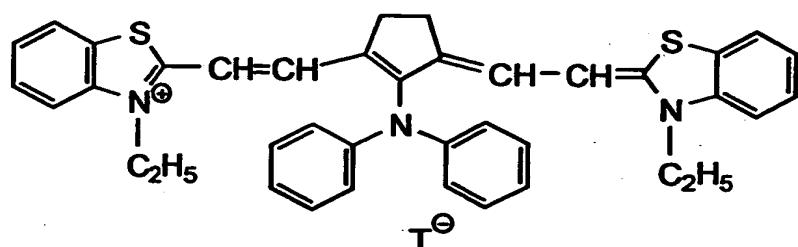
【0219】

【化72】

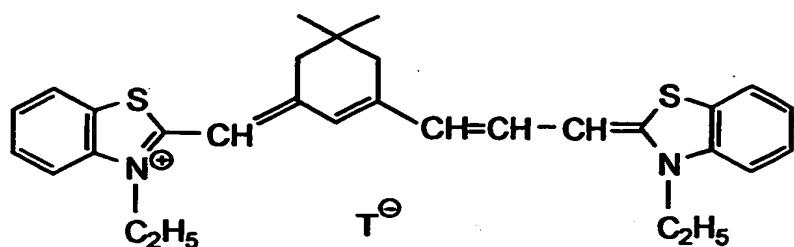
CA-13



CA-14



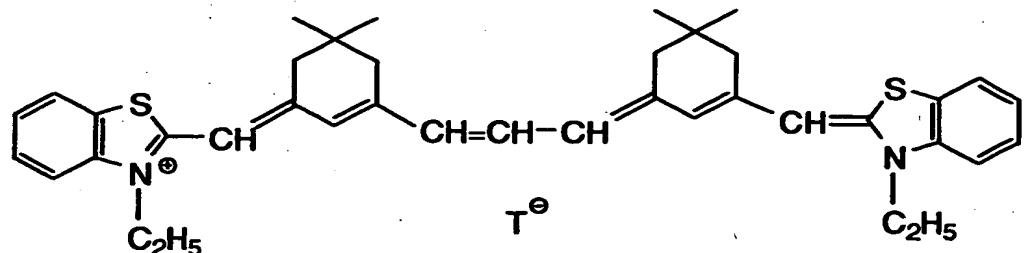
CA-15



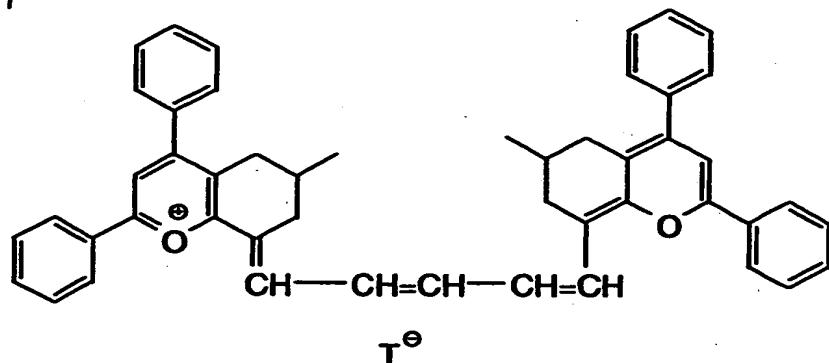
【0220】

【化73】

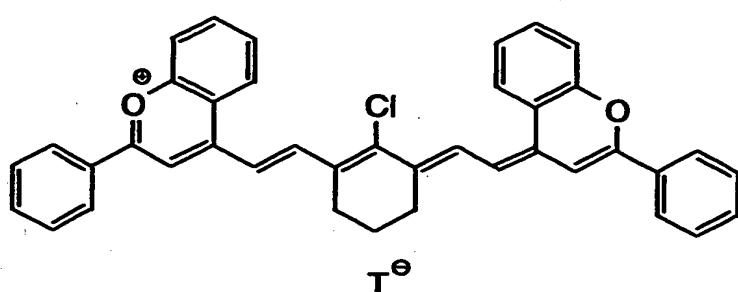
CA-16



CA-17



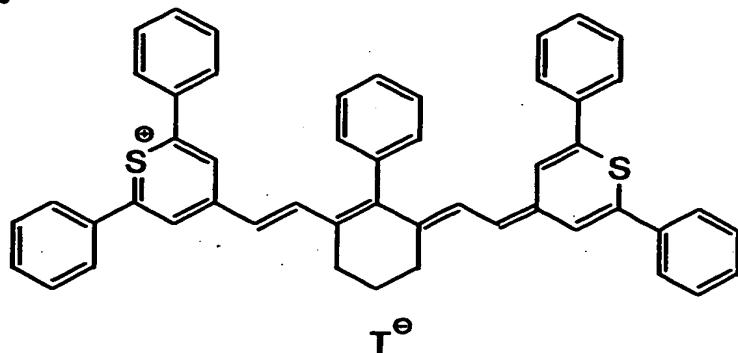
CA-18



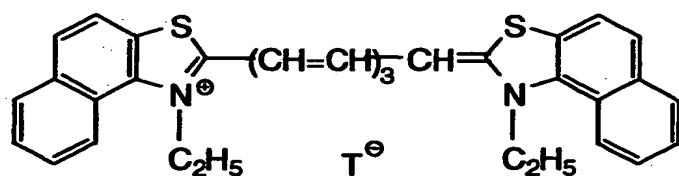
【0221】

【化74】

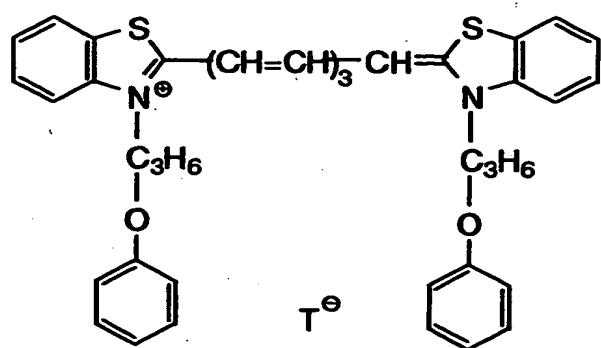
CA-19



CA-20



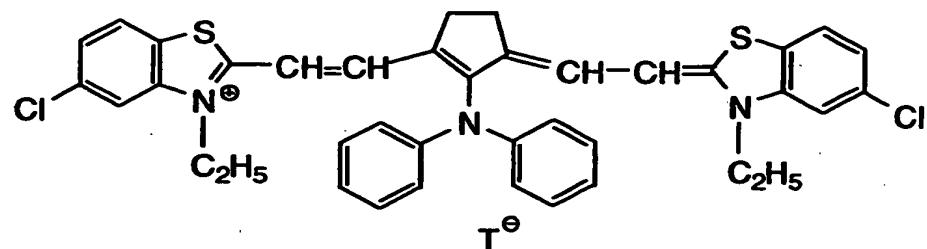
CA-21



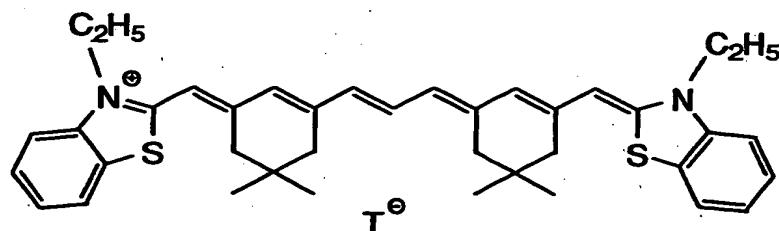
【0222】

【化75】

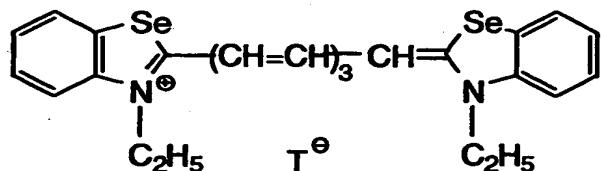
CA-22



CA-23



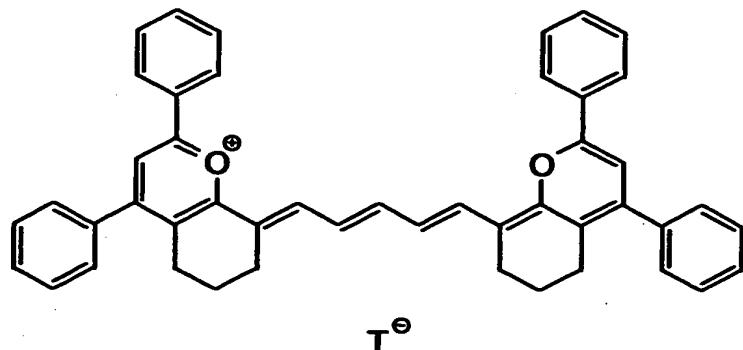
CA-24



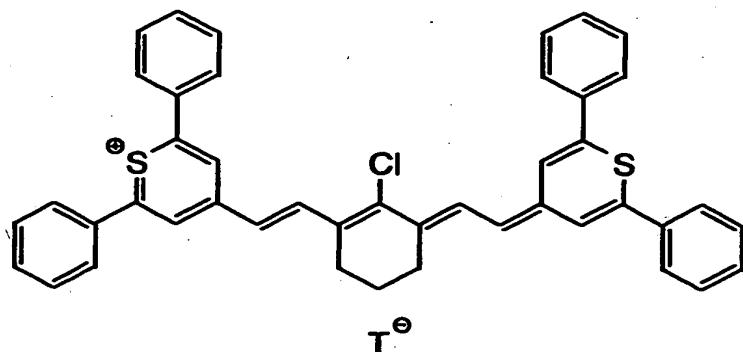
【0223】

【化76】

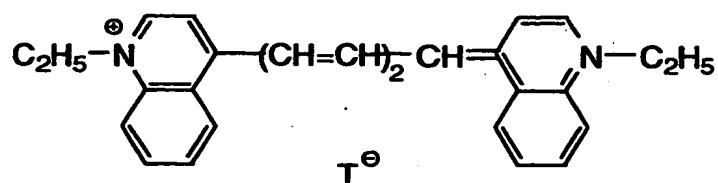
CA-25



CA-26



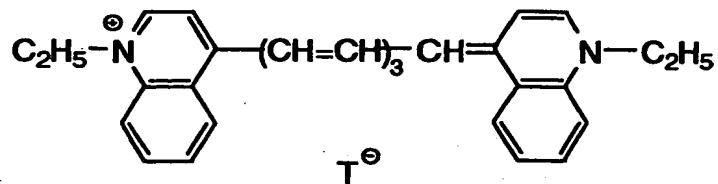
CA-27



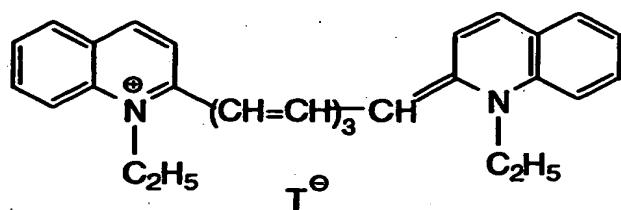
【0224】

【化77】

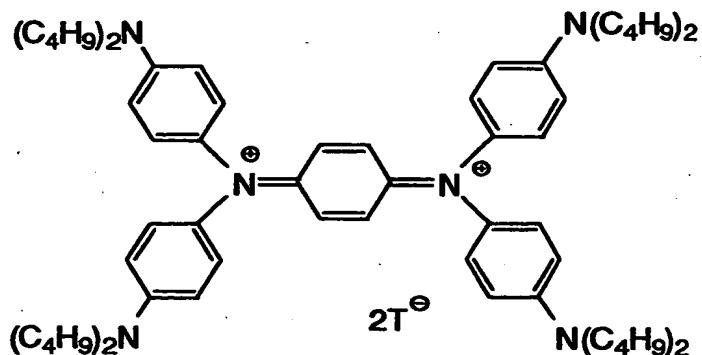
CA-28



CA-29



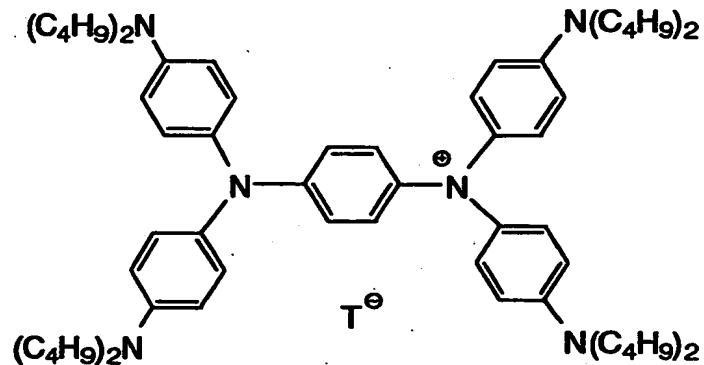
CA-30



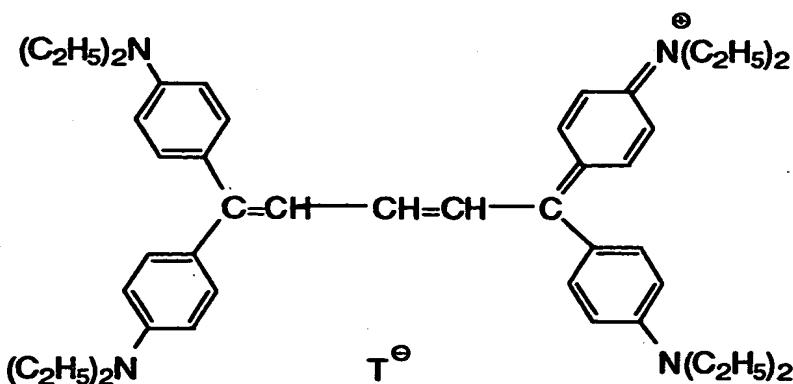
【0225】

【化78】

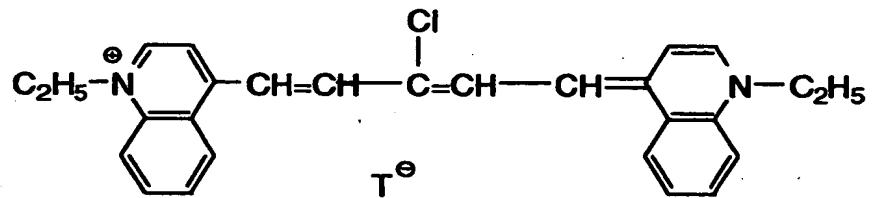
CA-31



CA-32



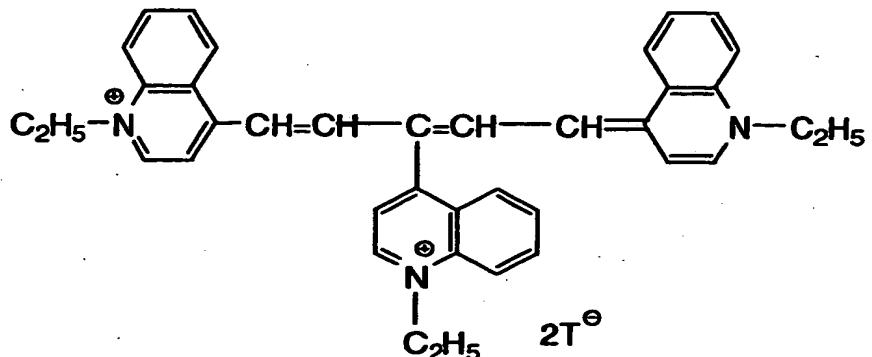
CA-33



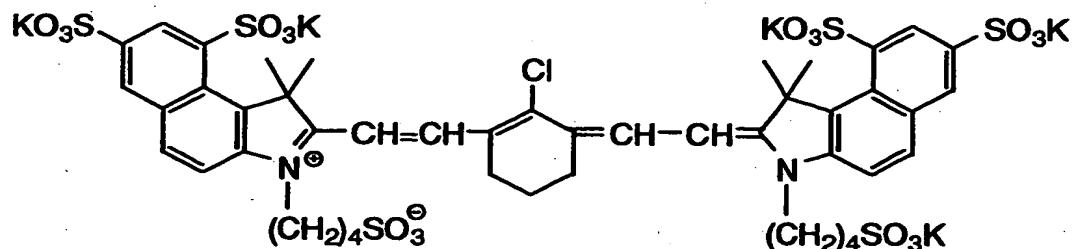
【0226】

【化79】

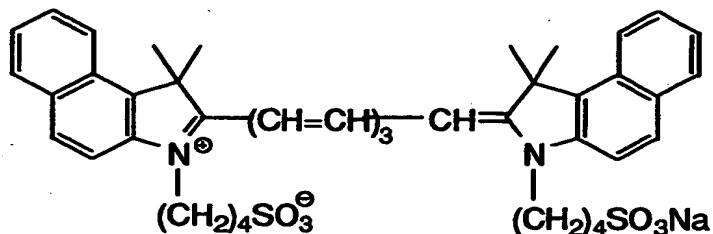
CA-34



CA-35



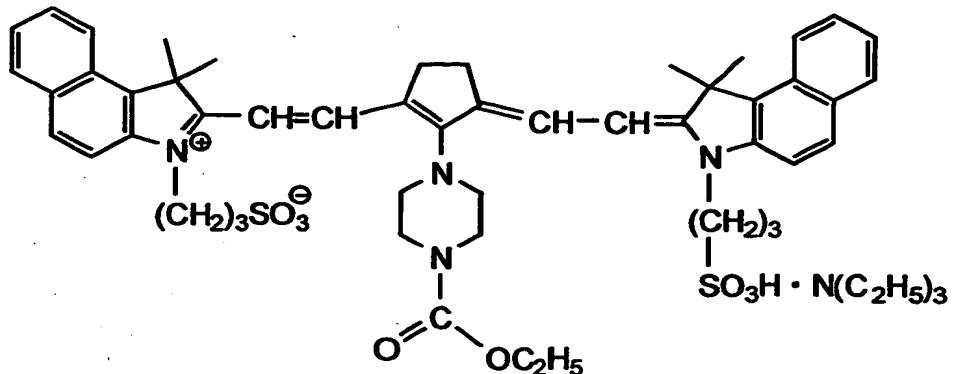
CA-36



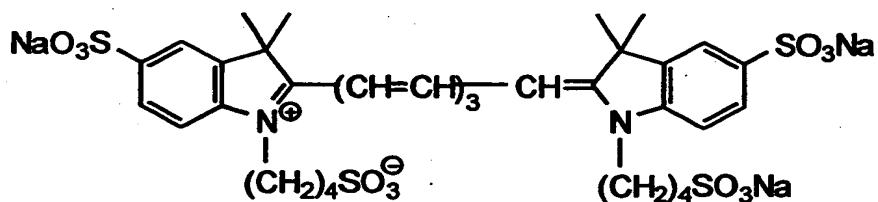
【0227】

【化80】

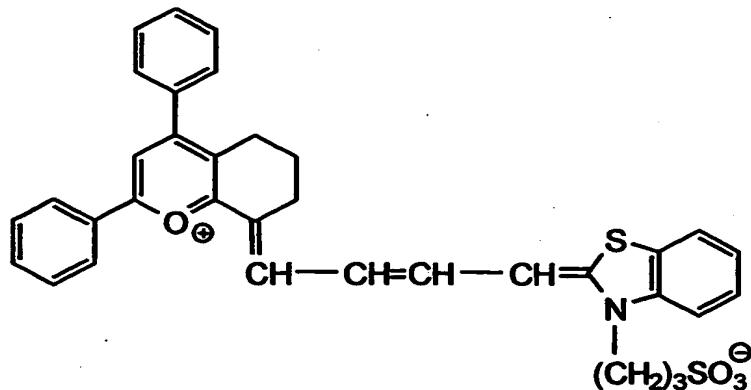
CA-37



CA-38



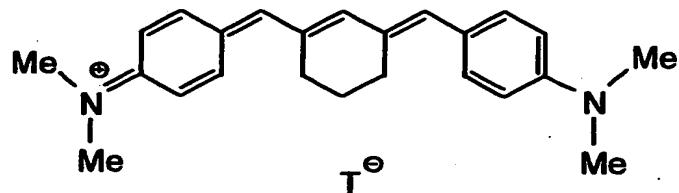
CA-39



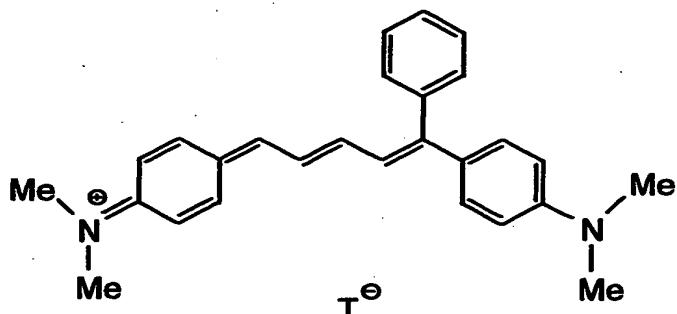
【0228】

【化81】

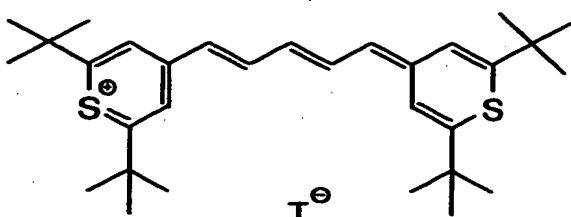
CA-40



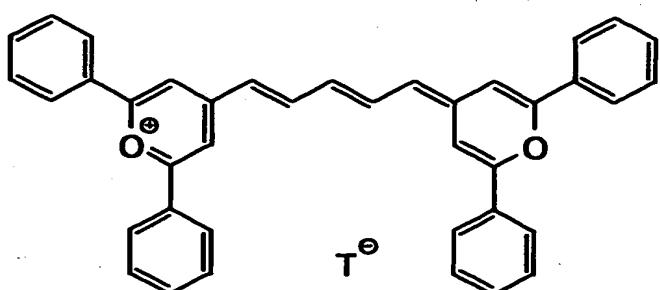
CA-41



CA-42



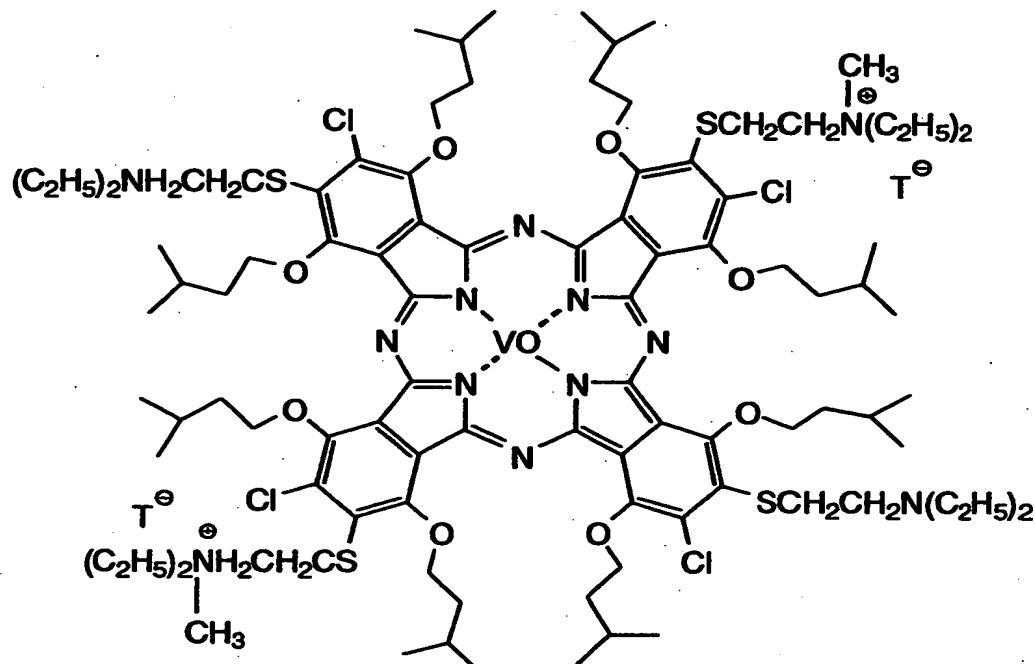
CA-43



【0229】

【化82】

CA-44



【0230】

前記構造式中、 T^- は、1価の対アニオンを表し、好ましくは、ハロゲンアニオン (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、ルイス酸アニオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 $SbCl_6^-$ 、 ClO_4^-)、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオンである。

【0231】

前記アルキルスルホン酸のアルキルとは、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を意味し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐

状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0232】

また前記アリールスルホン酸のアリールとは、1個のベンゼン環からなるもの、2又は3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを表し、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

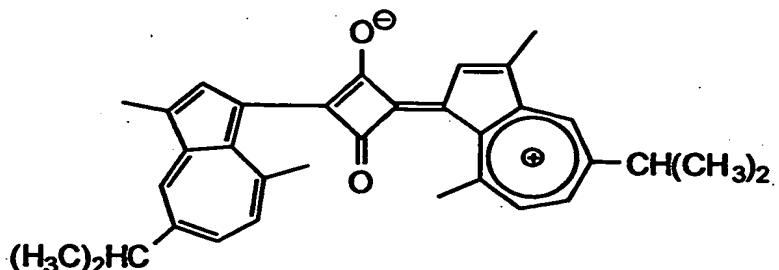
【0233】

また、以下のNA-1～NA-12に示す非イオン性赤外線吸収色素も好ましく使用できる。

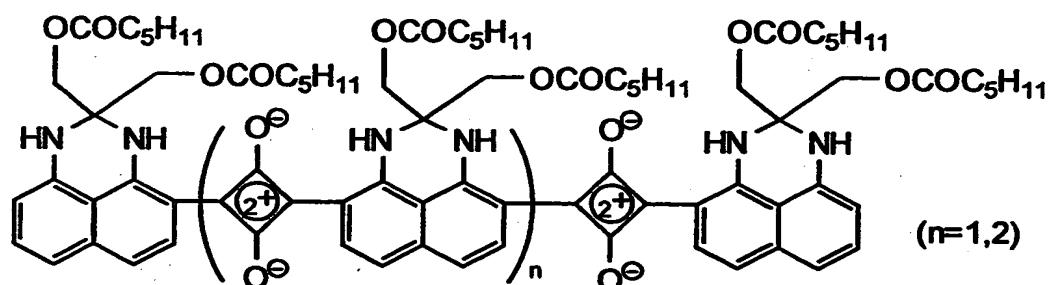
【0234】

【化83】

NA-1

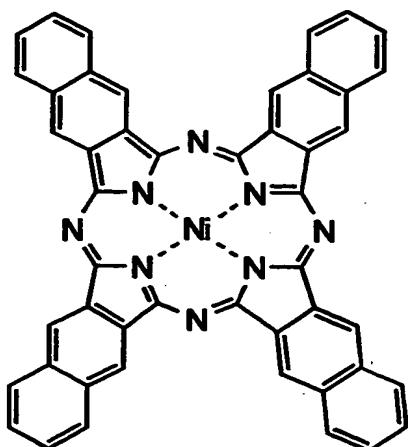


NA-2



(n=1,2)

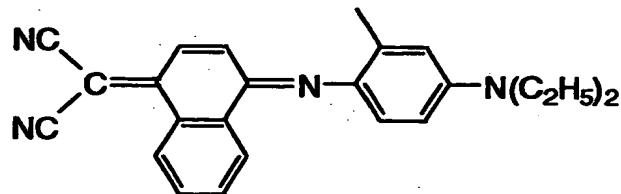
NA-3



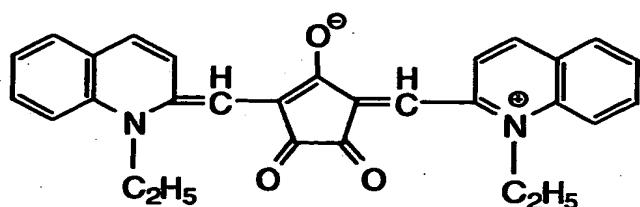
【0235】

【化84】

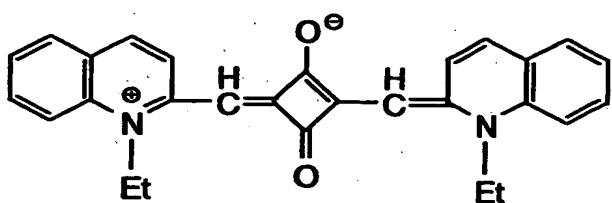
NA-4



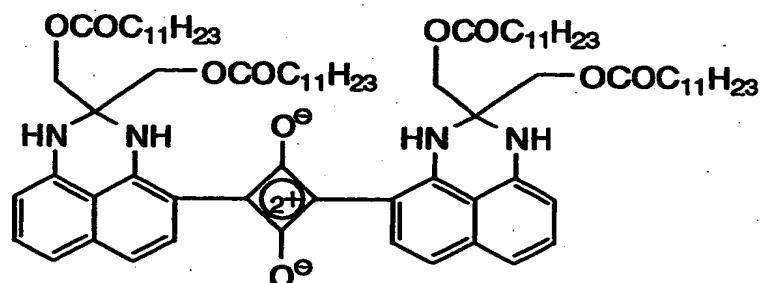
NA-5



NA-6



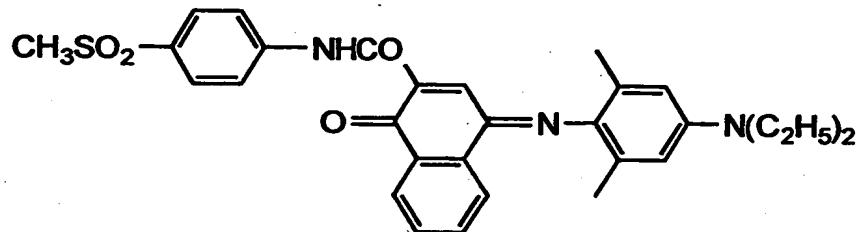
NA-7



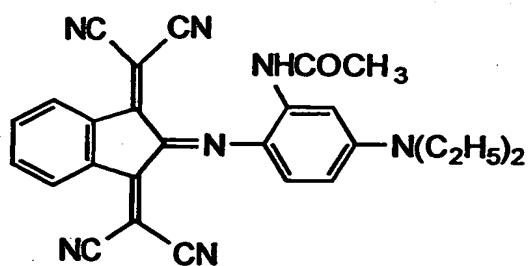
【0236】

【化85】

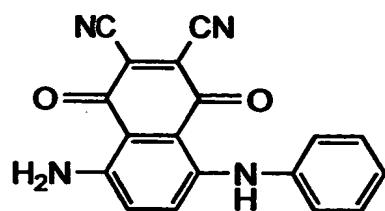
NA-8



NA-9



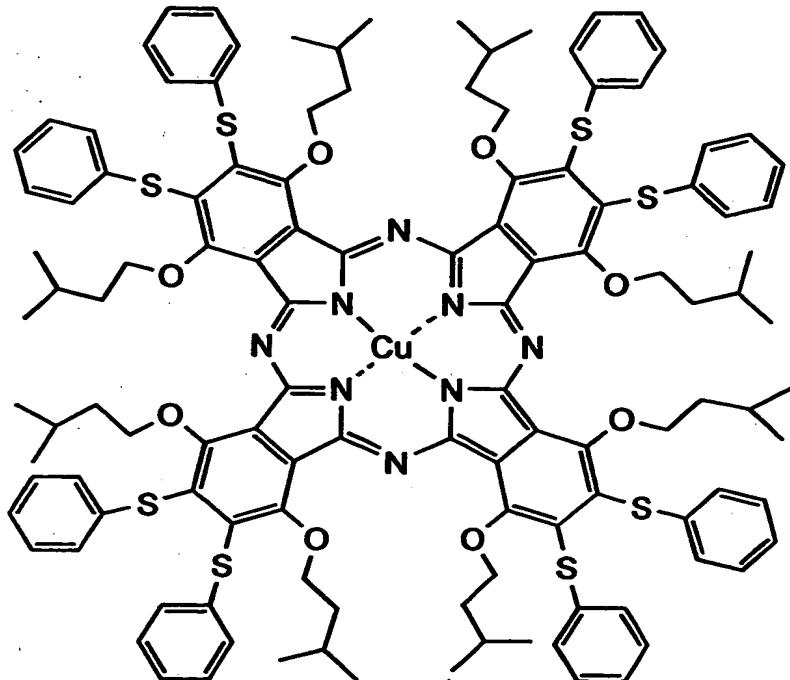
NA-10



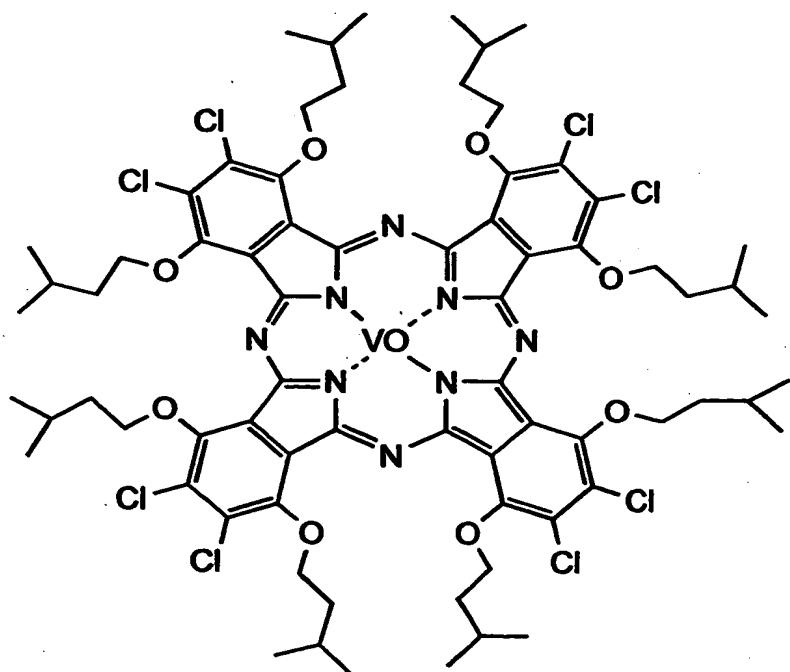
【0237】

【化86】

NA-11



NA-12



【0238】

前記例示化合物中、特に好ましいアニオン性赤外線吸収色素としてはA-1が

、カチオン性赤外線吸収色素としてはCA-7、CA-30、CA-40、およびCA-42が、非イオン性赤外線吸収色素としてはNA-11が挙げられる。

【0239】

他の染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチル染料、ジインモニウム染料、アミニウム染料、スクワリリウム色素、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0240】

また、増感色素として、他の顔料としては、市販の顔料及びカラーラインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。例えば、顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0241】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。

表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。前記の表

面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0242】

顔料の粒径は $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim10\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ }\mu\text{m}$ であるのがさらに好ましく、特に $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ }\mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。顔料の粒径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満のときは、分散物の画像記録層塗布液中の安定性の点で好ましくなく、また、 $10\text{ }\mu\text{m}$ を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0243】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスペーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0244】

本発明の平版印刷版用原版において、特に好ましい赤外線吸収色素としては、吸収波長適性、溶解性、安定性、画像形成性の観点からシアニン色素、（チオ）ピリリウム色素等のポリメチン色素を用いる。ポリメチン色素は一般に発色団が正電荷を有するカチオン色素であるが、発色団内に負電荷も有するベタイン型の色素としてポリメチン鎖内にスクアリリウム骨格やクロコニウム骨格が組み込まれたものも使用できる。

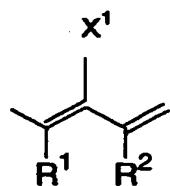
【0245】

シアニン色素としては下記一般式（2）で示される部分構造を有するシアニン色素がより好ましい。

【0246】

【化87】

(2)



【0247】

式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、 R^1 と R^2 とは互いに結合し環構造を形成していても良く、形成する環としては5員環または6員環が特に好ましい。

X^1 は、ハロゲン原子または下記一般式(3)～(6)で示される置換基を示す。

【0248】

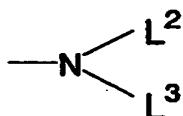
一般式(3) X^2-L^1

ここで、 X^2 は酸素原子または、硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。

【0249】

【化88】

一般式(4)

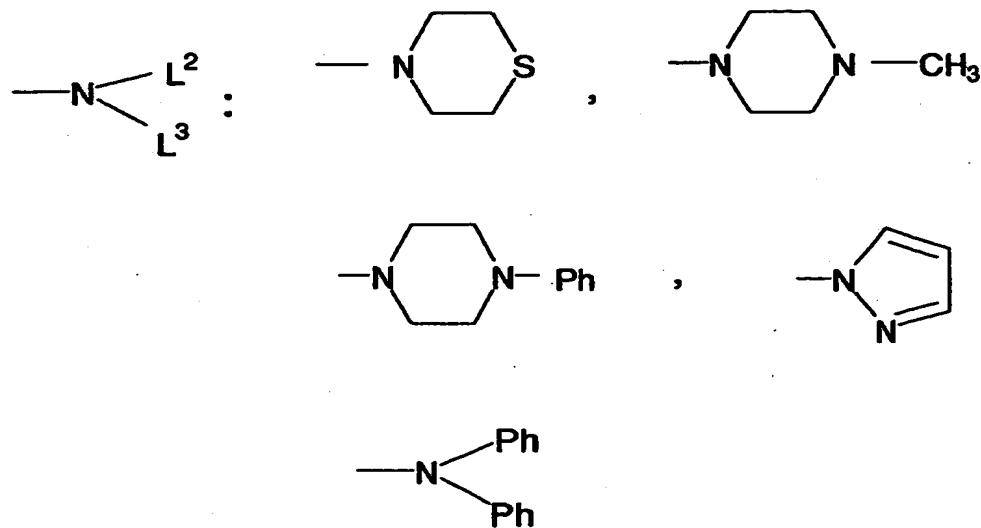


【0250】

ここで L^2 および L^3 は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い炭素原子数6～10の芳香族炭化水素基、炭素原子数1～8のアルキル基、水素原子または R^9 と R^{10} とが互いに結合し下記構造の環を形成しても良い。

【0251】

【化89】



【0252】

なかでも、フェニル基等の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0253】

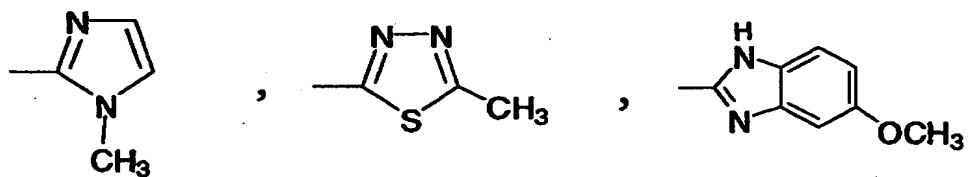
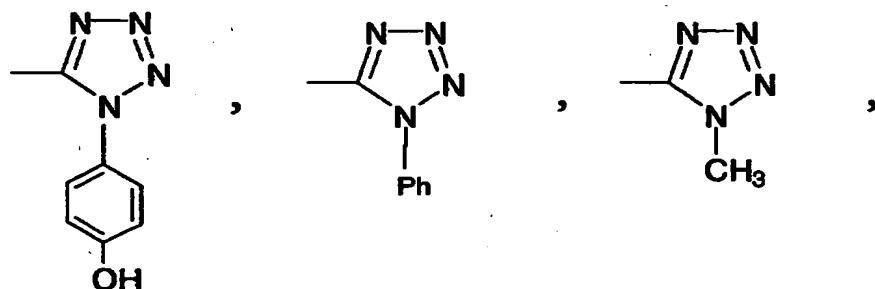
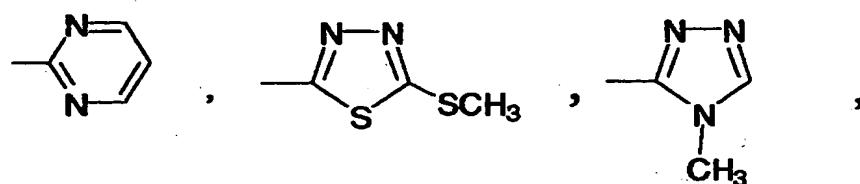
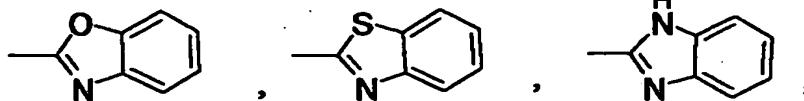
一般式 (5) $-S-L^4$

【0254】

ここで L^4 は窒素、酸素および硫黄原子のうち少なくとも1つを含有する单環または多環の複素環基を示し、チアゾール系、ベンゾチアゾール系、ナフトチアゾール系、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール系、オキサゾール系、ベンゾオキサゾール系、ナフトオキサゾール系、セレナゾール系、ベンゾセレナゾール系、ナフトセレナゾール系、チアゾリン系、2-キノリン系、4-キノリン系、1-イソキノリン系、3-イソキノリン系、ベンゾイミダゾール系、3, 3-ジアルキルベンゾインドレニン系、2-ピリジン系、4-ピリジン系、3, 3-ジアルキルベンゾ[e]インドール系、テトラゾール系、トリアゾール系、ピリミジン系、およびチアジアゾール系よりなる群から選択される複素環基が好ましく、特に好ましい複素環基としては下記構造のものが挙げられる。

【0255】

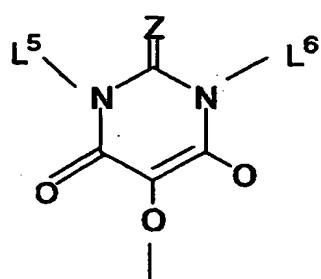
【化90】

L⁴:

【0256】

【化91】

一般式(6)



【0257】

L^5 および L^6 は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子、アリル基、シクロヘキシル基または炭素原子数1～8のアルキル基を示す。乙は酸素原子または硫黄原子を示す。

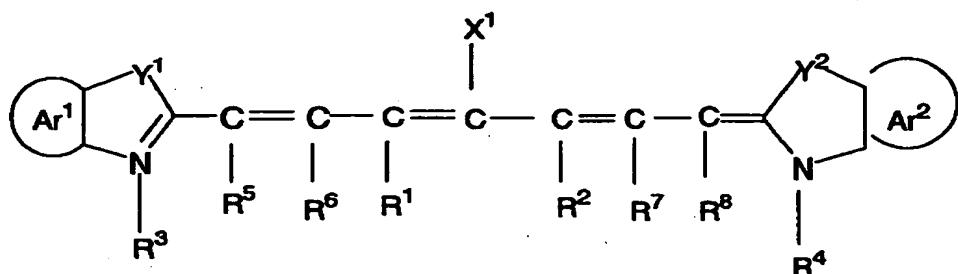
【0258】

本発明において好適に用いられる一般式(2)で示される部分構造を有するシアニン色素の中で、吸収波長適性等の観点から、インドレニン骨格、ベンゾインドレニン骨格、ベンゾチアゾール骨格、ベンズオキサゾール骨格、ベンズセレナゾール骨格を有する下記一般式(7)で示されるようなヘプタメチンシアニン色素が特に好ましい。

【0259】

【化92】

一般式(7)



【0260】

式中、 X^1 、 R^1 および R^2 は、一般式(2)と同じものを示す。 Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっていても良く、酸素原子または硫黄原子またはセレン原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置

換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z¹⁻は、対アニオンを示す。ただし、R¹～R⁸のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z¹⁻は必要ない。好ましいZ¹⁻は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

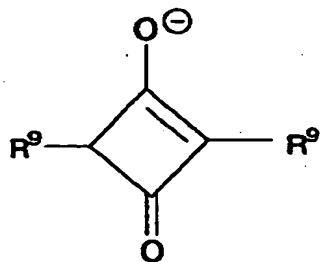
【0261】

その他にペタイン型骨格を有する色素としては下記構造式(8)、(9)で示される色素が挙げられる。

【0262】

【化93】

一般式(8)

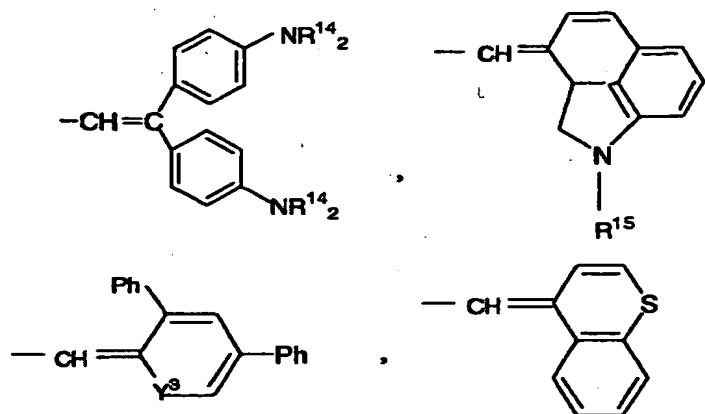


【0263】

式中、R⁹は下記構造の置換基を示す。ただし、R¹⁴およびR¹⁵は炭素原子数1～8のアルキル基、Y³は酸素原子または硫黄原子を示す。

【0264】

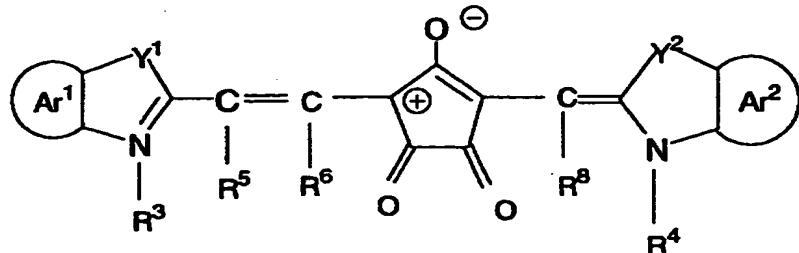
【化94】

R⁹ :

【0265】

【化95】

一般式(9)



【0266】

ここで、式中、R¹～R⁸、Ar¹、Ar²、Y¹およびY²はそれぞれ前記一般式(X)におけるのと、同義である。

【0267】

上記のような発色団を有する色素の内、一般式(2)で示される部分構造を有するシアニン色素が好ましく、その中でも一般式(7)で示されるヘプタメチルシアニン色素が特に好ましい。

また上記の赤外線吸収色素は公知の有機合成技術により製造することができる。具体的な合成方法としては、米国特許第5,441,866号、Zh. Org. Khim. 第28巻

(第10号)、1992年、2159~2164頁、欧州特許(EP)第464,543 A1号に記載の方
法が挙げられる。

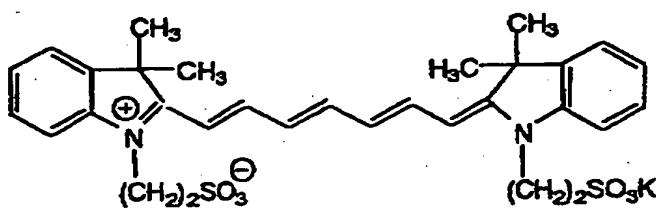
【0268】

これらの中で、画像形成層中の親水性樹脂中などの親水性マトリクス中に添加
するのに好ましい赤外線吸収色素（光熱変換剤）は水溶性色素で以下に具体例を
示す。

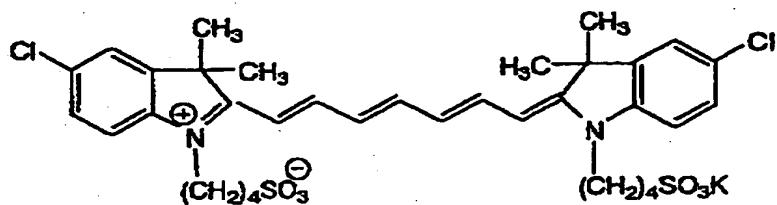
【0269】

【化96】

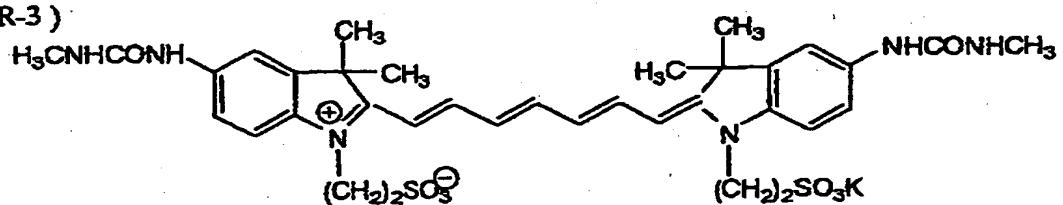
(IR-1)



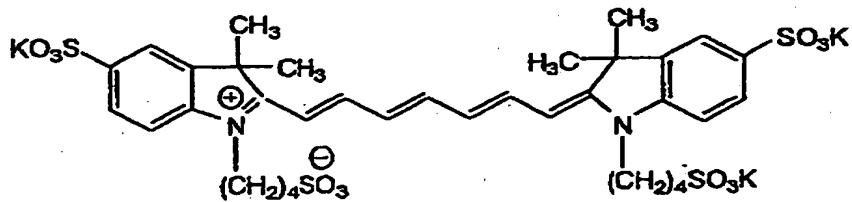
(IR-2)



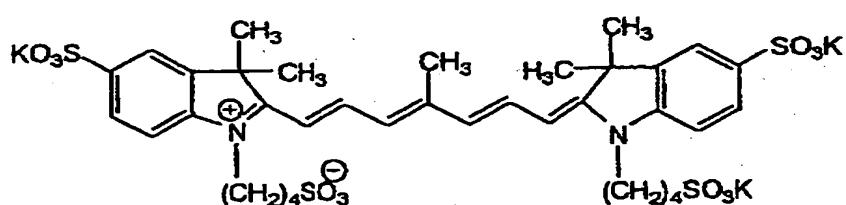
(IR-3)



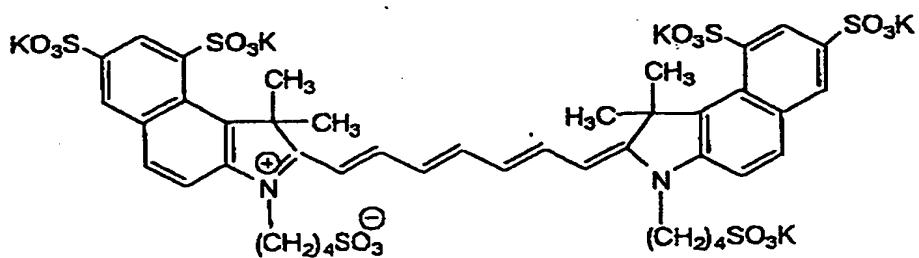
(IR-4)



(IR-5)



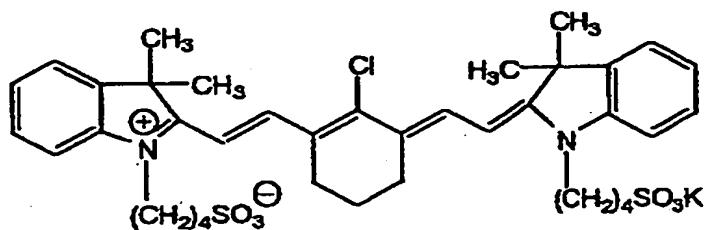
(IR-6)



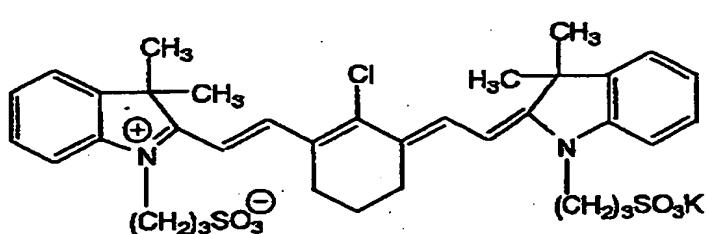
[0270]

【化97】

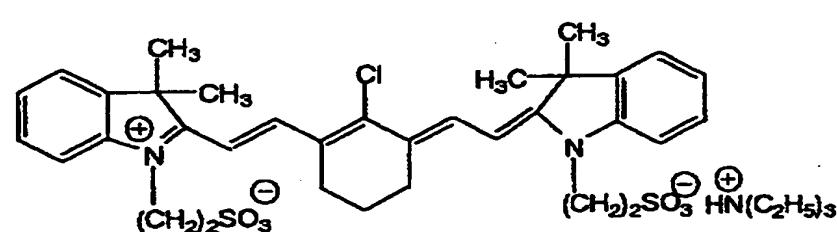
(IR-7)



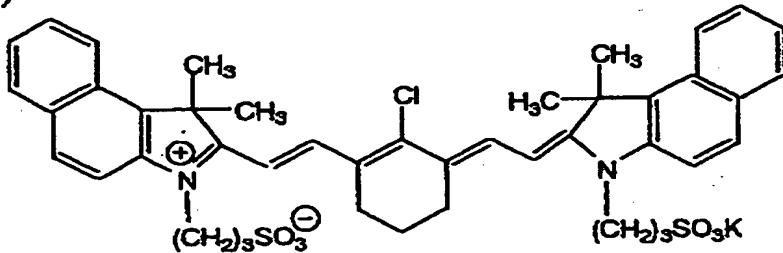
(IR-8)



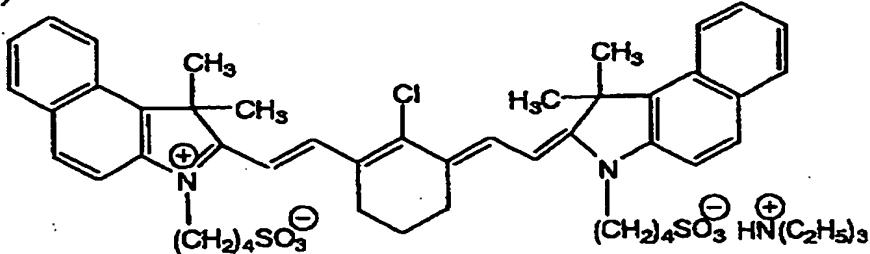
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)



【0271】

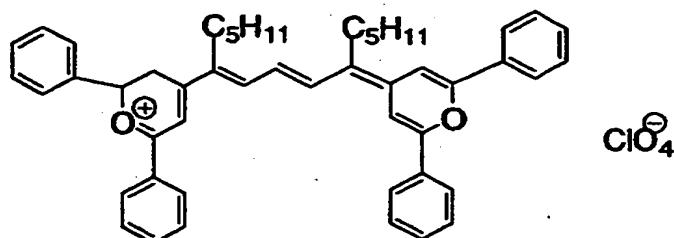
本発明の画像形成層の微粒子またはマイクロカプセル中に添加するのに好ましい光熱変換剤は前記の赤外吸収色素であってもよいが、親油性の色素がより好ま

しい。具体例として、以下の染料を挙げることができる。

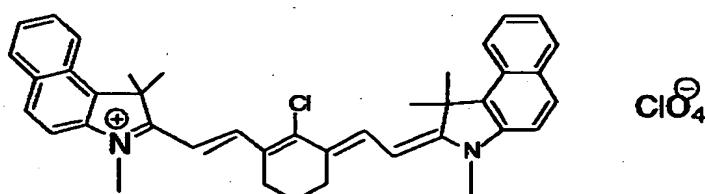
【0272】

【化98】

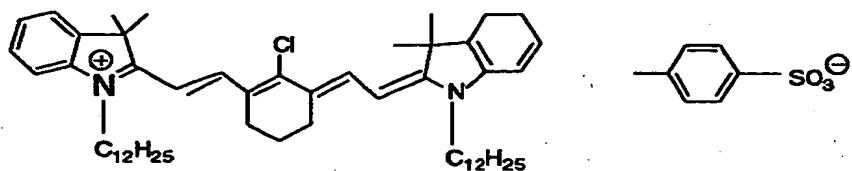
IR21



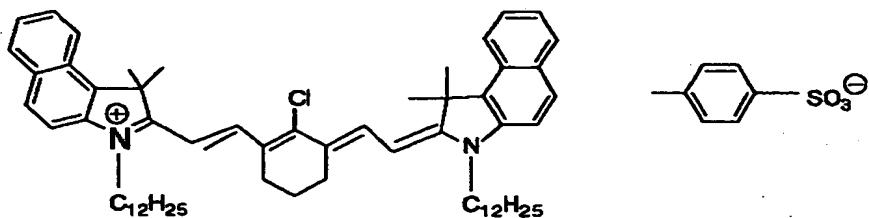
IR22



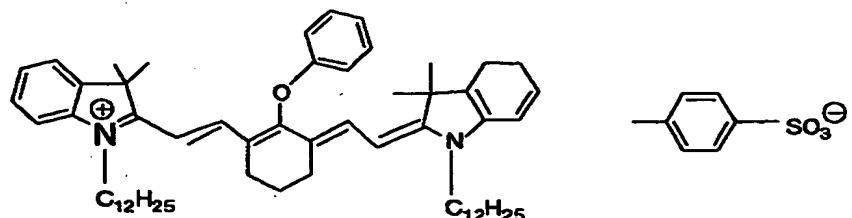
IR23



IR24



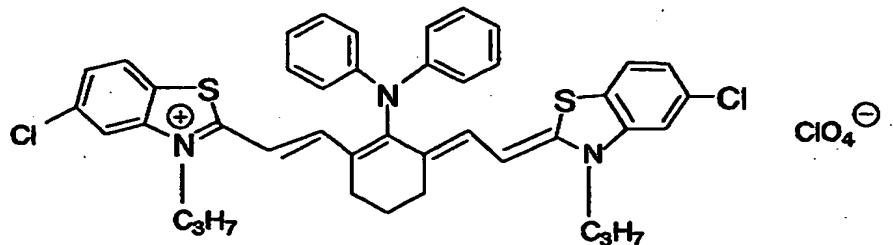
IR25



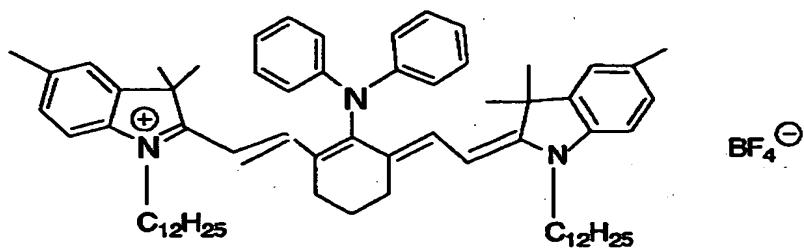
【0273】

【化99】

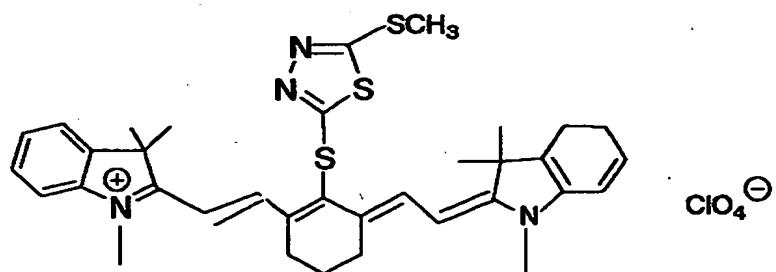
IR26



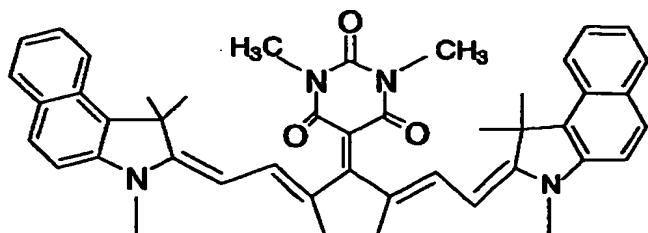
IR27



IR28



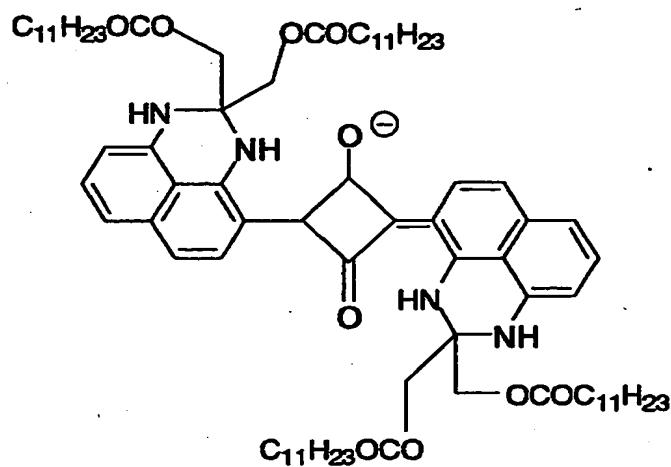
IR29



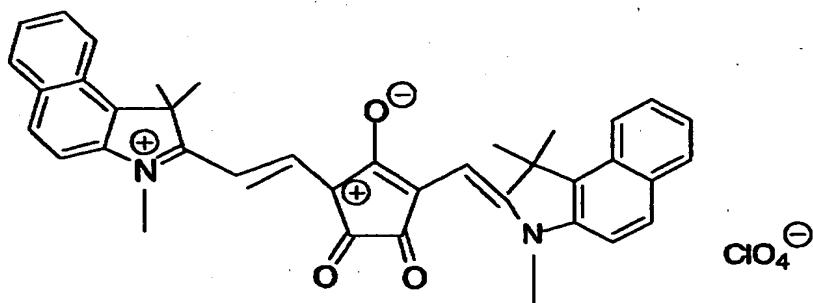
【0274】

【化100】

IR30



IR31



【0275】

本発明における増感色素も単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。さらに本発明の光重合性組成物には、感度を一層向上させる、あるいは酸素による重合阻害を抑制する等の作用を有する公知の化合物を共増感剤として加えてても良い。

【0276】

この様な共増感剤の例としては、アミン類、例えばM. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号、特開昭51-82102号、特開昭52-134692号、特開昭59

—138205、特開昭60-84305号、特開昭62-18537号、特開昭64-33104号、Research Disclosure 33825号記載の化合物、等があげられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン、等があげられる。

【0277】

共増感剤の別の例としてはチオールおよびスルフィド類、例えば、特開昭53-702号、特公昭55-500806号、特開平5-142772号記載のチオール化合物、特開昭56-75643号のジスルフィド化合物等があげられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカブト-4(3H)-キナゾリン、β-メルカブトナフタレン等があげられる。

【0278】

また別の例としては、アミノ酸化合物（例、N-フェニルグリシン等）、特公昭48-42965号記載の有機金属化合物（例、トリブチル錫アセテート等）、特公昭55-34414号記載の水素供与体、特開平6-308727号記載のイオウ化合物（例、トリチアン等）、特開平6-250389号記載のリン化合物（ジエチルホスファイト等）、特願平6-191605号記載のSi-H、Ge-H化合物等があげられる。

【0279】

本発明における組成物中のラジカル開始剤の使用量は光重合性組成物の全成分の重量に対し、0.01～60重量%、より好ましくは0.05～30重量%である。

また、本発明において増感色素を用いる場合、光重合性組成物中の光重合開始剤と増感色素のモル比は100:0～1:99であり、より好ましくは、90:10～10:90であり、最も好ましくは80:20～20:80である。

上記共増感剤を使用する場合にはラジカル開始剤1重量部に対して、0.01～50重量部使用するのが適当であり、より好ましくは0.02～20重量部、最も好ましくは0.05～10重量部である。

【0280】

〔親水性樹脂〕

本発明の画像形成層は、機上現像性や画像形成層自体の皮膜強度も向上のため親水性樹脂を含有する。

親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基などの親水基を有するものが好ましい。又、親水性樹脂は、ビニルオキシ基と反応し架橋することによって画像強度が高まり、高耐刷化されるので、ビニルオキシ基と反応する官能基、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基を有するものが好ましい。中でも、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する親水性樹脂が好ましい。

【0281】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、ソヤガム、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、ステレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも80重量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸のホモポリマーおよびコポリマー、2-メタクロイルオキシエチルホスホン酸のホモポリマーおよびコポリマー等を挙げることができる。

【0282】

又、上記親水性樹脂は印刷機上で未露光部が現像できる程度に架橋して用いてもよい。架橋剤としては、グリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス（ β -ヒドロキシエチルスルホン酸）などの活性ビニル化合物、エピクロルヒドリンやポリエチレングリールジグリシジルエーテル、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル／マレイン酸共重合物などのポリカルボン酸類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。

その他、塩化アンモニウム、シランカプリング剤、チタネートカップリング剤等の架橋触媒を併用できる。

【0283】

〔その他添加剤〕

また、本発明の画像形成層には、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつきやすくするため、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。添加量は、画像形成層塗布液全固形分に対し0.01～10重量%が好まし

い。

【0284】

さらに、本発明の画像形成層には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0285】

本発明の画像形成層は、必要な上記各成分を溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチルラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50重量%である。

【0286】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像形成層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.2~5.0 g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0287】

本発明にかかる画像形成層塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、画像形成層全固形分の0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0288】

【オーバーコート層】

本発明の平版印刷版用原版は、親油性物質による画像形成層表面の汚染防止のため、画像形成層上に、水溶性オーバーコート層を設けることができる。本発明に使用される水溶性オーバーコート層は印刷時容易に除去できるものであり、水溶性の有機高分子化合物から選ばれた樹脂を含有する。ここで用いる水溶性の有機高分子化合物としては、塗布乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するもので、具体的には、ポリ酢酸ビニル（但し加水分解率65%以上のもの）、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、その共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、その共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アラビアガム、纖維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ等）、その変性体、ホワイトデキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。

また、水溶性オーバーコート層に用いるポリマーとして、前記の極性変換ポリマーは、画像部の湿し水に対する耐性を高め、耐刷力を向上させる点で、特に好みしい。

【0289】

また、オーバーコート層には、前記の水溶性赤外線吸収色素を添加しても良い。さらに、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどの非イオン系界面活性剤を添加することができる。

オーバーコート層の乾燥塗布量は、0.1~2.0 g/m²が好ましい。この範囲内で、機上現像性を損なわず、指紋付着汚れなどの親油性物質による画像形成層表面の良好な汚染防止ができる。

【0290】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版用原版において前記画像形成層を塗布可能な支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酛酸セルロース、酢酸酛酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0291】

該アルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、さらにはアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。また、DC铸造法を用いたアルミニウム铸塊からのアルミニウム板でも、連續铸造法による铸塊からのアルミニウム板であっても良い。しかし、本発明に適用されるアルミニウム板は、従来より公知公用の素材のアルミニウム板をも適宜に利用することができる。

【0292】

本発明で用いられる上記の基板の厚みは0.05 mm~0.6 mm、好ましくは0.1 mm~0.4 mm、特に好ましくは0.15 mm~0.3 mmである。

【0293】

アルミニウム板を使用するに先立ち、表面の粗面化、陽極酸化などの表面処理をすることが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像形成層との接着性の確保が容易になる。

【0294】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉛酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適している。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように混合酸を用いた電解粗面化方法も利用することができる。

【0295】

上記の如き方法による粗面化は、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ（Ra）が0.2～1.0μmとなるような範囲で施されることが好ましい。

粗面化されたアルミニウム板は必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの水溶液を用いてアルカリエッティング処理がされ、さらに中和処理された後、所望により耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、磷酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。

形成される酸化皮膜量は、1.0～5.0g/m²、特に1.5～4.0g/m²であることが好ましい。

【0296】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままで良いが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層の改良のため、必要に応じて、特願2000-65219号や特願2000-143387号に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、及び親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。

上記親水化処理のための好適な親水性化合物としては、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基をもつ化合物、糖類化合物、クエン酸、アルカリ金属珪酸塩、フッ化ジルコニウムカリウム、リン酸塩／無機フッ素化合物などを挙げることができる。

【0297】

本発明の支持体としてポリエスチルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特願2000-10810号に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0298】

本発明においては、画像形成層を塗布する前に、必要に応じて、特願2000-143387号に記載の、例えばホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗層、又は例えばカルボキシメチルセルロース、デキストリン、ポリアクリル酸などの含有する有機下塗層が設けられてもかまわない。

又、この下塗層には、前記赤外線吸収色素を含有させててもよい。

【0299】

〔製版及び印刷〕

本発明の平版印刷用原板は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッ

ド等による直接画像様記録、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長700～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザによる露光が好適である。

画像露光された本発明の平版印刷版用原版は、それ以上の処理なしに印刷機に装着し、インキと湿し水を用いて通常の手順で印刷することができる。

また、湿し水を用いない簡易な平版印刷の方式として、例えば、特公昭49-26844号公報、特公昭49-27124号公報、特公昭49-27125号公報、特開昭53-36307号公報、特開昭53-36308号公報、特公昭61-52867号公報、特開昭58-2114844号公報、特開昭53-27803号公報、特開昭53-29807号公報、特開昭54-146110号公報、特開昭57-212274号公報、特開昭58-37069号公報、特開昭54-106305号公報などに記載のエマルジョンインクを用いた平版印刷も可能である。

これらの平版印刷版用原版は、日本特許2938398号に記載されているように、印刷機シリンダー上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、その後に湿し水および／またはインクをつけて機上現像することも可能である。

また、これらの平版印刷版用原版は、水または適当な水溶液を現像液とする現像をした後、印刷に用いることもできる。

【0300】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0301】

(支持体の製造例)

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するため脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鋳造法はDC鋳造法を行った。凝固した板厚500mmの鋳塊を表面から10mm面削

じ、金属間化合物が粗大化してしまわないように 550℃で 10 時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で 500℃ 60 秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚 0.30 mm のアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さ Ra を 0.2 μm に制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0302】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため 10% アルミニン酸ソーダ水溶液で 50℃ 30 秒間脱脂処理を行い、30% 硫酸水溶液で 50℃ 30 秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0303】

次いで支持体と画像形成層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1% の硝酸と 0.5% の硝酸アルミを含有する水溶液を 45℃ に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度 20 A/dm²、デューティー比 1:1 の交番波形でアノード側電気量 240 C/dm² を与えることで電解砂目立てを行った。その後 10% アルミニン酸ソーダ水溶液で 50℃ 30 秒間エッティング処理を行い、30% 硫酸水溶液で 50℃ 30 秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0304】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸 20% 水溶液を 35℃ で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより 14 A/dm² の直流で電解処理を行うことで 2.5 g/m² の陽極酸化皮膜を作成した。

この後印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は 3 号珪酸ソーダ 1.5% 水溶液を 70℃ に保ちアルミウェブの接触時間が 15 秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Si の付着量は 10 mg/m² であった。以上のように作製した支持体 (1) の中心線表面粗さ Ra は 0.25

μ mであった。

【0305】

〈微粒子の合成〉

(モノマーM-1合成)

ヒドロキシエチルメタアクリレート: 260. 3gとテトラヒドロフラン1000ml溶液に3-クロロプロピオン酸クロライド253. 9gを滴下し、反応させた。

この液に水を加え、炭酸カリウムで中和後、酢酸エチルで抽出し、抽出液から蒸留精製を行った。(収率92%)

(ラジカル重合性基含有ポリマーP-1の合成)

上記合成モノマーM-1: 68g、メタクリル酸: 7. 9g、プロピレングリコールモノメチルエーテル: 140 ml、開始剤V-65: 0. 5gの混合溶液を、窒素雰囲気下、攪拌しながら70°Cに昇温し、4時間反応させた。冷却後、この液にプロピレングリコールモノメチルエーテル500mlを追加し、トリエチルアミン: 81gを加え攪拌しながら1時間反応させた。さらにこの液に濃塩酸100mlと水100mlを滴下しながら加えた。沈殿物を濾過、精製することでメタクリロイル基含有ポリマーP-1を得た。

【0306】

〈ラジカル重合性基含有ポリマーP-2の合成〉

ポリバラヒドロキシスチレン(重量平均分子量 8000) 12. 2g、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート15. 5g、テトラヒドロキシフラン500mlの混合溶液にトリエチルアミンを10g添加し、攪拌しながら70°C昇温し3時間反応させた。

冷却後、この液を水で再沈、精製することでメタクリロイル基を有するポリマーP-2が得られた。(NMRで求めたメタクリロイル導入率は80当量%であった)

【0307】

(比較用微粒子(1)の合成例)

油相成分として上記のポリマーP-1: 6g、赤外線吸収色素(本明細書記載のIR-24) 1. 5g、ラジカル発生剤(本明細書記載のOI-5) 0. 6g

およびアニオン界面活性剤バイオニンA-41C（竹本油脂製）0.1gをメチルエチルケトン7.4gおよび酢酸エチル13.7gに溶解した後、水相成分のポリビニルアルコール（クラレ（株）製PVA205）1.8%水溶液53gに混合し、ホモジナイザーで15000rpmで10分間乳化分散させた。その後40℃で3時間攪拌しながら、メチルエチルケトンおよび酢酸エチルを蒸発させた。得られた微粒子分散液の固体分濃度は15.4重量%であった。また平均粒径は0.30μmであった。

【0308】

（比較用微粒子(2)の合成例）

ポリマーP-1を本明細書記載のポリマーP-2（重量平均分子量：8000）に変更した以外は微粒子(1)の合成例と全く同様にして微粒子分散液(2)を合成した。得られた微粒子分散液の固体分濃度は15.3%であった。また平均粒径は0.2μmであった。

【0309】

（比較用微粒子(3)の合成例）

油相成分としてアリルメタクリレート/メチルメタクリレート（共重合比70/30、重量平均分子量：15000）5.5g、赤外線吸収染料（本明細書記載のIR-24）1.5g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート（日本化薬製KAYARAD DPHA）0.5g、ラジカル発生剤（本明細書記載のOI-5）0.6gおよびアニオン界面活性剤バイオニンA-41C（竹本油脂製）0.1g、メチルエチルケトン7.4g、酢酸エチル13.7gに溶解した後、水相成分のポリビニルアルコール（クラレ（株）製PVA205）1.8%水溶液53gに混合し、ホモジナイザーで15000rpmで10分間乳化分散させた。その後40℃で3時間攪拌しながら、メチルエチルケトンおよび酢酸エチルを蒸発させた。得られた微粒子分散液の固体分濃度は15.3%であった。また平均粒径は0.35μmであった。

【0310】

（本発明の微粒子(1)の合成例）

油相成分として後記のポリマーQ-1：6g、赤外線吸収色素（本明細書記載

のIR-24) 1.5 g、ラジカル発生剤(本明細書記載のOI-5) 0.6 g およびアニオン界面活性剤パイオニンA-41C(竹本油脂製) 0.1 gをメチルエチルケトン7.4 gおよび酢酸エチル13.7 gに溶解した後、水相成分のポリビニルアルコール(クラレ(株)製PVA205) 1.8%水溶液53 gに混合し、ホモジナイザーで15000 rpmで10分間乳化分散させた。その後40℃で3時間攪拌しながら、メチルエチルケトンおよび酢酸エチルを蒸発させた。得られた微粒子分散液の固体分濃度は16.0重量%であった。また平均粒径は0.29 μmであった。

【0311】

(本発明の微粒子(2)の合成例)

ポリマーQ-1を後記のポリマーQ-2(重量平均分子量: 8000)に変更した以外は本発明の微粒子(1)の合成例と全く同様にして微粒子分散液(2)を合成した。得られた微粒子分散液の固体分濃度は15.0%であった。また平均粒径は0.22 μmであった。

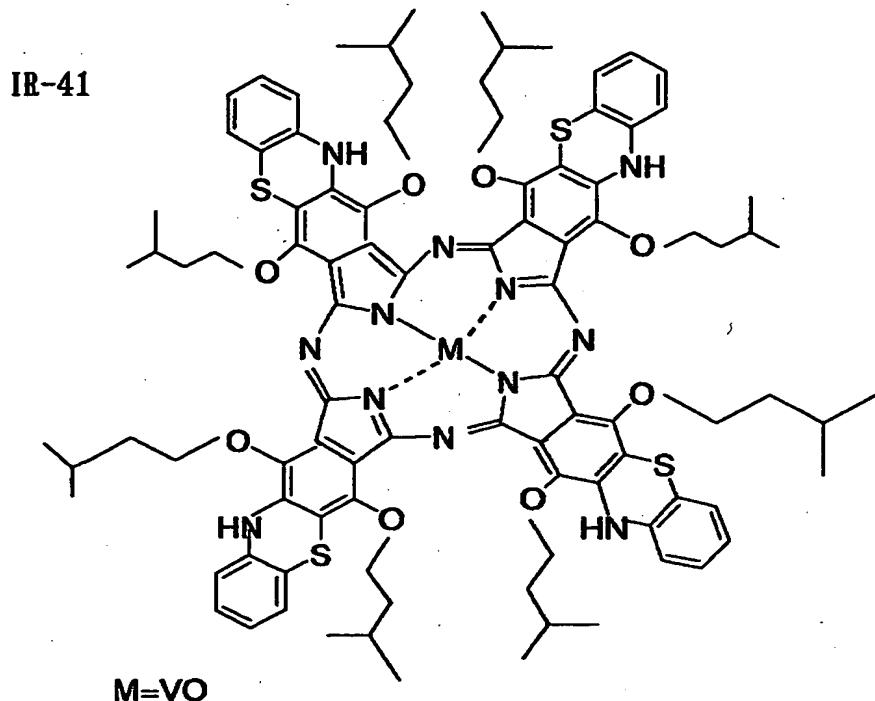
【0312】

(本発明の微粒子(3)の合成例)

赤外線吸収色素をIR-24に変えて下記のIR-41にした以外は本発明の微粒子(1)の合成例と全く同様にして微粒子分散液(7)を合成した。得られた微粒子分散液の固体分濃度は15.5%であった。また平均粒径は0.33 μmであった。

【0313】

【化101】



【0314】

(比較用マイクロカプセル(1)の合成例)

油相成分としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体の50%酢酸エチル溶液（武田薬品工業製タケネートD-110N、マクロカプセル壁材）40g、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（日本化薬製 KAYARAD DPHA）25g、赤外線吸収色素（本明細書記載のIR-24）3g、ラジカル発生剤（本明細書記載のOI-5）2.5g、バイオニンA41C、0.1gをメチルエチルケトン30g、酢酸エチル60gに溶解した。水相成分としてPVA205の4%水溶液120gを調製した。油相成分及び水相成分をホモジナイザーを用いて10000rpmで10分間乳化した。その後水を200g添加し、室温で30分さらに40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は15.5重量%であり、平均粒径は0.35μmであった。

【0315】

(比較用マイクロカプセル(2)の合成例)

油相成分としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体の50%酢酸エチル溶液（武田薬品工業製タケネートD-110N、マクロカプセル壁材）40g、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（日本化薬製KAYARAD DPHA）10g、アリルメタクリレート/メタクリレートコポリマー（共重合比：70/30、重量平均分子量：15000）P-1：15g、赤外線吸収色素（本明細書記載のIR-24）3g、ラジカル発生剤（本明細書記載のO.I-5）2.5g、パイオニンA41C 0.1gをメチルエチルケトン30g、酢酸エチル60gに溶解した。水相成分としてPVA205の4%水溶液120gを調製した。油相成分及び水相成分をホモジナイザーを用いて10000rpmで10分間乳化した。その後水を200g添加し、室温で30分さらに40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は15.3重量%であり、平均粒径は0.31μmであった。

【0316】

(比較用マイクロカプセル(3)の合成例)

赤外線吸収色素としてIR-24にかえて本明細書記載のIR-41にした以外はマイクロカプセル(1)の合成例と全く同様にしてマイクロカプセル(3)を合成した。得られた微粒子分散液の固形分濃度は15.5%であった。また平均粒径は0.36μmであった。

【0317】

(本発明のマイクロカプセル(1)の合成例)

油相成分としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体の50%酢酸エチル溶液（武田薬品工業製タケネートD-110N、マクロカプセル壁材）40g、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（日本化薬製KAYARAD DPHA）12g、本発明のモノマーR-1を13g、赤外線吸収色素（本明細書記載のIR-24）3g、ラジカル発生剤（本明細書記載のO.I-5）2.5g、パイオニンA41C、0.1gをメチルエチルケトン30g、酢酸エチル60gに溶解した。水相成分としてPVA205の4%水溶液120gを調製した。油相成分及び水相成分をホモジナイザーを用いて10000rpmで1

0分間乳化した。その後水を200g添加し、室温で30分さらに40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固体分濃度は15.0重量%であり、平均粒径は0.33μmであった。

【0318】

(本発明のマイクロカプセル(2)の合成例)

油相成分としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体の50%酢酸エチル溶液(武田薬品工業製タケネートD-110N、マクロカプセル壁材)40g、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(日本化薬製KAYARAD DPHA)5g、本発明のモノマーR-2を5g、アリルメタクリレート/メタクリレートコポリマー(共重合比:70/30、重量平均分子量:15000)P-1:1.5g、赤外線吸収色素(本明細書記載のIR-24)3g、ラジカル発生剤(本明細書記載のOI-5)2.5g、パイオニンA41C 0.1gをメチルエチルケトン30g、酢酸エチル60gに溶解した。水相成分としてPVA 205の4%水溶液120gを調製した。油相成分及び水相成分をホモジナイザーを用いて10000rpmで10分間乳化した。その後水を200g添加し、室温で30分さらに40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固体分濃度は15.0重量%であり、平均粒径は0.30μmであった。

【0319】

(本発明のマイクロカプセル(3)の合成例)

赤外線吸収色素としてIR-24にかえて本明細書記載のIR-41にした以外は

マイクロカプセル(1)の合成例と全く同様にしてマイクロカプセル(3)を合成した。得られた微粒子分散液の固体分濃度は15.3%であった。また平均粒径は0.35μmであった。

【0320】

[実施例1~7、比較例1~4]

上記製造例で得た支持体上に、合成例の本発明及び比較用の微粒子(1)~(3)、

本発明及び比較用のマイクロカプセル(1)～(3)から選ばれた微粒子成分を含有する下記の組成より画像形成層塗布液(1)を、表1に示した組み合わせで調製した後、バー塗布し、オープンで60℃、120秒の条件で乾燥し、画像形成層の乾燥塗布量は1g/m²の平版印刷版用原版を作製した。

【0321】

[画像形成塗布液(1)]

水	25g
微粒子又はマイクロカプセル	20g

【0322】

このようにして得られた平版印刷版用原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/m²、解像度2400dpiの条件で露光した後、現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取り付け、湿し水を供給した後、インキを供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。

その結果、全ての印刷用原版について問題なく機上現像することができ、印刷可能であった。各印刷用原版の印刷可能枚数を下記表19に示した。表19より判明するように、実施例においては、オーバーコート層のない条件下でも十分な耐刷性を示している。

【0323】

【表19】

微粒子またはカプセルの種類		耐刷性
実施例 1	本発明の微粒子 (1)	60000枚
実施例 2	本発明の微粒子 (2)	40000枚
実施例 3	本発明の微粒子 (3)	50000枚
実施例 4	本発明のマイクロカプセル (1)	50000枚
実施例 5	本発明のマイクロカプセル (2)	40000枚
実施例 6	本発明のマイクロカプセル (3)	50000枚
比較例 1	比較用の微粒子 (1)	20000枚
比較例 2	比較用の微粒子 (2)	15000枚
比較例 3	比較用の微粒子 (3)	5000枚
比較例 4	比較用のマイクロカプセル (1)	13000枚
比較例 5	比較用のマイクロカプセル (2)	12000枚
比較例 6	比較用のマイクロカプセル (3)	6000枚

【0324】

【実施例 8】

実施例 1 の画像形成層上に下記塗布液のオーバーコート層を調製した後、バーラー塗布し、オーブンで 60℃ 120 秒の条件で乾燥し、オーバーコート層の乾燥塗布量が 0.5 g / m² の平版印刷版用原版を作製した。

【0325】

(オーバーコート層塗布液)

水 95 g

カルボキシメチルセルロース 5 g

【0326】

このようにして得られた平版印刷版用原版を、実施例 1 と同様に露光し、印刷を行ったところ問題なく機上現像することができ、23000枚まで印刷可能であった。

【0327】

上記結果の様に、ラジカル重合性基を有する微粒子またはラジカル重合性基を有する化合物を内包したマイクロカプセルを用いた平版印刷版用原版は、高耐刷性であることが分かった。また熱ラジカル発生剤又は赤外線吸収色素であるポリ

メチン色素は、微粒子又はマイクロカプセル内に含有していても高耐刷性を示す

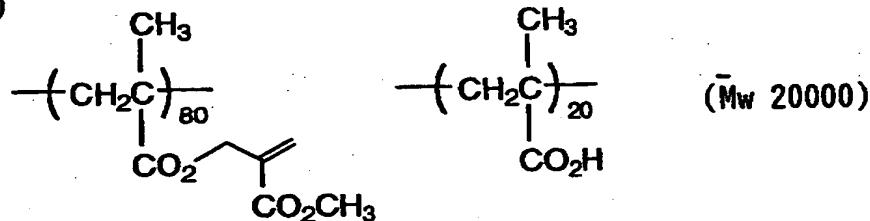
【0328】

なお、上記実施例に用いた各化合物の構造式を以下に示す。

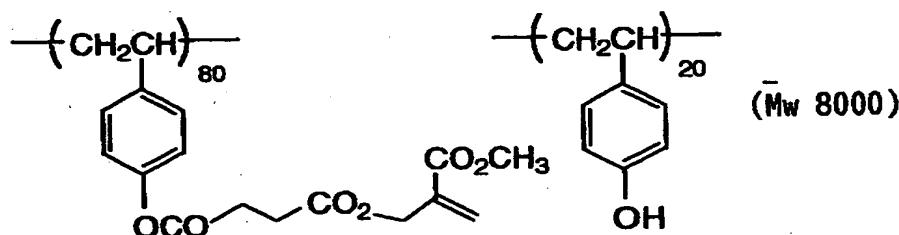
【0329】

【化102】

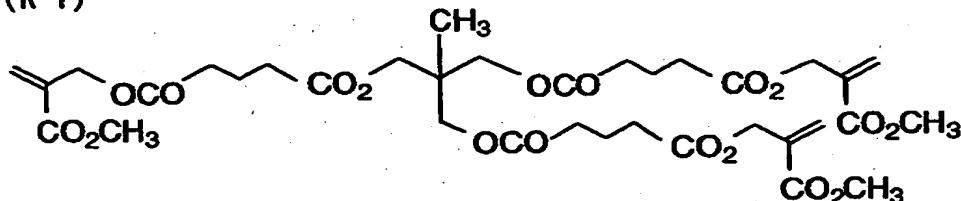
(Q-1)



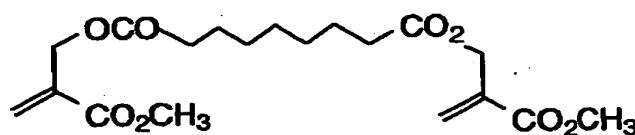
(Q-2)



(R-1)



(R-2)



【0330】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の平版印刷版用原版は、デジタル信号に基づいた

走査露光により画像を形成できる。露光により熱が加わると、その親水性画像形成層に含まれる、一般式(I)で表される構造を有するラジカル重合性化合物を含有する微粒子または一般式(I)で表される構造を有するラジカル重合性化合物を内包するマイクロカプセルと、ラジカル開始剤並びに赤外線吸収色素とが反応を起こすことにより、良好な機上現像性を示しながら、高感度で加熱された画像部の皮膜強度が向上し、耐刷性に優れたものが得られるという効果を奏する。

本発明の一般式(I)で表される構造を有するラジカル重合性化合物は、酸素による重合阻害を受けにくく、露光部は、従来の重合性化合物に対し、高感度な感材となし、かつ硬化度の高い被膜を作ることにより耐刷性の優れた平版印刷版を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な機上現像性を有し、しかも高感度で耐刷性の良好な平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 親水性支持体上に、特定の構造を有するラジカル重合性化合物を含有する微粒子及び特定の構造を有するラジカル重合性化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分、ラジカル開始剤および赤外線吸収色素を含有する画像形成層を有することを特徴とする。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社